

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183524

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00
B29C 65/16
C08J 5/00
C08K 3/40
C08L 67/00
C08L 69/00
C08L 77/00

(21)Application number : 2002-304653

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 18.10.2002

(72)Inventor : JOACHIMI DETLEV DR
BRAIG THOMAS
DOBLER MARTIN
KRAUSE FRANK
THOMA FREDERIK

(30)Priority

Priority number : 2001 10151847 Priority date : 24.10.2001 Priority country : DE

(54) MOLDING COMPOSITION FOR LOW CARBON BLACK CONTENT ABSORBING LASER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molding composition for a low carbon black content absorbing a laser beam.

SOLUTION: Molded parts of the naturally colored or colored thermosetting molding composition can be welded using laser beam, which transmit the laser beam fully or to a certain extent by absorbing the laser beam in at least spectrum regions in a range of 700-1,200 nm wavelength and processed molded parts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A) Consisting C mineral matter filler or the matter for reinforcement of 0 0 to 70% of the weight 0.001 to 0.1% of the weight in one or more sorts of IR absorptivity compounds chosen from the group which includes B phthalocyanine, naphthalocyanine, perylene, KUOTERIREN, a metal complex, azo dye, anthraquinone, a squaric acid derivative, an in MONIUMU color, and poly methine 35 to 99.999% of the weight in laser permeability thermoplastics including D additive 30% of the weight, the carbon black content of the whole constituent is less than 0.1% of the weight of a constituent.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 said whose IR absorptivity compound is a phthalocyanine or naphthalocyanine.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 said whose thermoplastics is at least one sort of polyamides, or polyester.

[Claim 4] The constituent according to claim 1 which changes including the matter for reinforcement, or a filler at least 1% of the weight.

[Claim 5] The constituent according to claim 1 which changes including a glass fiber.

[Claim 6] The constituent according to claim 1 said whose thermoplastics is at least one sort of polycarbonates, or polyester.

[Claim 7] A) Consisting C mineral matter filler or the matter for reinforcement of 0 0 to 70% of the weight 0.001 to 0.1% of the weight in one or more sorts of IR absorptivity compounds chosen from the group which consists laser permeability thermoplastics of B phthalocyanine, naphthalocyanine, perylene, KUOTERIREN, a metal complex, azo dye, anthraquinone, a squaric acid derivative, an in MONIUMU color, and poly methine 35 to 99.999% of the weight including D additive 30% of the weight, the carbon black content of the whole constituent is less than 0.1% of the weight of a constituent for shaping.

[Claim 8] A) Consisting C mineral matter filler or the matter for reinforcement of 0 0 to 70% of the weight 0.001 to 0.1% of the weight in one or more sorts of IR absorptivity compounds chosen from the group which consists laser permeability thermoplastics of B phthalocyanine, naphthalocyanine, perylene, KUOTERIREN, a metal complex, azo dye, anthraquinone, a squaric acid derivative, an in MONIUMU color, and poly methine 35 to 99.999% of the weight including D additive 30% of the weight, the carbon black content of the whole constituent is less than 0.1% of the weight of shaping components.

[Claim 9] Laser permeability thermoplastics A) 35 to 99.999 % of the weight, B phthalocyanine, Naphthalocyanine, perylene, KUOTERIREN, a metal complex, azo dye, One or more sorts of IR absorptivity compounds chosen from the group which consists of anthraquinone, a squaric acid derivative, an in MONIUMU color, and poly methine 0.001 to 0.1 % of the weight, C) A D usual additive 0 to 70% of the weight for a mineral matter filler or the matter for reinforcement 0 to 30 % of the weight, The manufacture approach of the shaping components which change including the phase to which contain in, and became and two or more shaping components whose carbon black contents of the whole constituent are less than 0.1 % of the weight are made to weld by laser light welding.

[Claim 10] They are the shaping components joined by laser light joining. At least one shaping component A laser permeability thermoplastics 35 to 99.999 % of the weight, B) A phthalocyanine, naphthalocyanine, perylene, KUOTERIREN, One or more sorts of IR absorptivity compounds chosen from the group which consists of a metal complex, azo dye, anthraquinone, a squaric acid derivative, an in MONIUMU color, and poly methine 0.001 to 0.1 % of the weight, C) Shaping components with which it consists of 0 0 to 70% of the weight, including D additive 30% of the weight, and the carbon black content of the whole constituent consists of less than 0.1% of the weight of thermoplastic constituents for shaping in a mineral matter filler or the matter for reinforcement.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]**

[0001] [Field of invention] this invention relates to the shaping components (molded parts) processed from the natural color, the thermoplastic constituent for colored shaping, and it which absorb laser in the spectral region of the wavelength range of at least 700 to 1200nm. This invention relates to the constituent for shaping which can further be welded by laser light welding (laser beam welding) and laser light transmission nature, or semi-permeable (translucent) shaping components.

[0002] Various the approaches of welding [background of invention] plastic-molding components exist, for example, are Kunststoffe. Refer to 87, (1997), 11, and 1632-1640. A matter beforehand required for stable weldbonding in the activity to the manifold of heater element welding (heated element welding) and an oscillating welding process, for example, a vehicle, etc. is that the partner (joining partners) of junction fully softens in a contact zone in front of a actual junction phase.

[0003] The factor which determines the reinforcement of the weldbonding section which a welding partner should be pushed [section] together and should make him generate has the pressure to put in the point which is within the limits of the optimal specification. If it should not be too much highly and another side and this pressure are too low, since a weak point may produce this pressure if this pressure is too high, since it may extrude in an amount with too much much melt from a contact zone in weldbonding circles, this pressure should not exist too much low. This divides and is based on the data that 100% of joint precision (fitting accuracy) cannot be attained about many industrial components each other made to weld. Although it is possible to cover the whole weldbonding section and to attain contact of the one half of shaping components and one half by applying compressive force high enough, if flow and pressure requirements differ locally, melt may flow out of the weldbonding section in a various amount, and strong strength may change locally with them. Such a problem is the European Patent application disclosure 0th. 685 It may be mitigated by making low the degree into which viscosity of melt is highly carried out and melt flows out of a junction zone etc. as indicated by No. 528.

[0004] Laser light welding, especially welding using diode laser as an alternate method of oscillating welding and heater element welding are spreading increasingly in recent years. The basal principle which welds plastics with laser light is for the constituent for shaping to absorb a beam of light. or [that a pure polymer penetrates most laser beams] -- or it penetrates to some extent (translucent), namely, the laser light of the wavelength range of 700 to 1200nm which is interesting by laser light welding is hardly absorbed. Changeover with the heat of the laser absorption of light, therefore laser light can be adjusted by using a pigment, a filler, the matter for reinforcement, and an additive.

[0005] It is described by reference, for example, the basal principle of laser light welding is Kunststoffe. 87, 3,348(1997)-350;Kunststoffe88, 2,210 (1998)-212, Kunststoffe 87, 11 (1997), 1632-1640, Plastverarbeiter 50(1999) 4, 18-19, and Plastverarbeiter Refer to 46(1995) 9 and 42-46.

[0006] After passing the junction partner as whom the beam of light which laser emits first fully penetrates the laser light of operating wavelength, the prerequisite in the case of using laser light welding is for said two junction partners to fuse in a contact zone, and join by weldbonding eventually, when thickness is absorbed by the junction partner who is the 2nd of the condition of the thin layer which is hundreds of micrometers and converts into heat.

[0007] An amorphous polymer (PC), for example, a polycarbonate, polystyrene (PS), Pori (methacrylic acid methyl) (PMMA) and partial crystallinity thermoplastics, For example, a polyamide, a polyamide 6 (PA6), a polyamide 66 (PA66), etc., Or polyester (PBT), for example, polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate (PET), etc. or [penetrating most laser (diode laser of high power: Nd:YAG-Laser:1060nm; 800-1000 nm) of the wavelength range usually used by welding of thermoplastics] -- or it penetrates to some

extent.

[0008] When using by the following of an expression "laser is penetrated" (laser permeability), "laser being penetrated to some extent" (laser semi-permeable), and the book description "that absorbs laser" (laser absorptivity), they point out the wavelength range described on this. However, in using a filler or the matter for reinforcement with a partial crystallinity ingredient, laser light is notably scattered [some] about by such partial crystallinity gestalt by the reason, therefore diffuse transmission occupies the greater part of whole permeability. Permeability becomes low as a luminous diffuse transmittance becomes high, and so, they should be described more to accuracy that a corresponding test piece or corresponding shaping components penetrate laser to some extent. This description also describes henceforth the constituent for shaping which carries out the chisel transparency of the laser to some extent as a constituent for shaping which penetrates laser. Measurement of the capacity which penetrates IR laser light is usually carried out using a spectrophotometer and an integrating photometer (integrating photometer bulb). Such a measuring device also detects the diffusion part of the beam of light penetrated again. It measures even in the spectral range which it not only measures the penetrability force on one wavelength, but covers the whole laser wavelength used by laser light welding now.

[0009] Laser light transmittance will get worse, if the close component which absorbs a corresponding light of wavelength is in the thermoplastic constituent for shaping. Although especially they are carbon black, it is other colors, a pigment or a filler, and the matter for reinforcement, for example, a carbon fiber etc.

Therefore, when it is going to use laser light welding for a success flesh side industrially in order to join the shaping components of the thermoplastic constituent for shaping, the constituent for shaping which absorbs a laser beam, and the constituent for shaping which penetrates a laser beam greatly are suitable.

[0010] In the case of the constituent for shaping (in for example, the cases of PA6 compound reinforced with the glass fiber) which absorbs laser, the constituent for shaping containing carbon black is used. A manifold [in / for example / usually / again / in such a constituent for shaping / the internal combustion engine of a vehicle] is also used, and those junction is performed by oscillating welding or heater element welding (see Kunststoffe 91, (2001), and 7,100-102).

[0011] Although weldbonding reinforcement will fall under a specific situation if it happens dramatically in near, probably ***** may be attained for absorption of a beam of light by [surface] making concentration of carbon black low (see Kunststoffe 87, (1997), and 3,348-350).

[0012] EP-B 0 751 The laser light welding process is described by 865 and it is welding to the 2nd processing components in which permeability to the extent that the 1st processing components in which the permeability exceeding 60% is shown can be disregarded is shown by the approach. By adding a color at the housing base (housing base) in 1 to 2% of amount, and coloring it it, low transmission was attained and low transmission is attained by probably making concentration of a coloring agent low without the activity of ** and a pigment in a housing cover. It is not described which pigment or coloring agent is suitable for this description.

[0013] German patent application disclosure 199th 60 If it carries out what, it is described by No. 104 whether two or more dark-colored shaping components of each other can be joined by laser light welding. For example, it is welding to the shaping components containing the coloring agent (the easiest case carbon black) which absorbs the light of the ** IR field of laser welding for black shaping components from the dark color colored in the combination of the coloring agent which does not absorb the light of the ** IR field of laser welding.

[0014] European Patent application disclosure 1st 029 Using for No. 650 the polyester constituent for laser permeability shaping made black in the combination of a yellow coloring agent and a purple coloring agent by laser light welding with the polyester constituent for laser absorptivity shaping is described.

[0015] It is the German patent application disclosure 19th to use laser light welding in order to manufacture the container which has a cylindrical shape or the same cross section. 916 It is described by No. 786. WO-A While dividing laser light welding to 2000/66346, and using by manufacture of a synthetic carpet is described, in the further application, it is the German patent application disclosure 44th. 25 The **** welded piping (welded tubing) described by No. 861 or JP-A Junction of the **** sheet or film described by 11170371 is included.

[0016] Therefore, it is one approach that a joint with a combination of the constituent for shaping with which the same polymer colored by the carbon black as a partner who absorbs non-colored the constituent for glass fiber reinforcement shaping and laser as a partner who penetrates laser became a radical in principle firm among the shaping components whose number is two may be brought about.

[0017] However, it is impossible for many applications to use the thermoplastic black constituent for shaping colored by carbon black as a partner who absorbs laser by laser light welding. It is related to the

application referred to as that this needs to show semi-permeable [of specification / corresponding shaping components / the permeability or semi-permeable]. In the case of an application like containers of business, such as an oil for servo mechanism, brake fluid, and a refrigerant, generally, a non-colored thermoplastics ingredient is used. However, since a non-colored thermoplastics ingredient penetrates laser to some extent, it is impossible to use it as a welding partner who absorbs laser by laser light welding. Also when attaching a thin color, generally it is impossible to use carbon black as a "laser absorbent." or [in this case, / that there is no difference of a color in junction phase time and effort as much as possible although shaping components do not show permeability at all or to be semi-permeable is desired] — or it should be [some] though it is.

[0018] One solution proposed when it was going to perform welding of the transparent constituent for shaping of a thin color without change of a color is indicated by the German patent application disclosure No. 19925203. The activity of a welding additive (welding additive) is indicated by this. It is only a time of applying electrical energy or heat energy to it that it becomes a laser absorbent, and it can convert the matter into the original laser permeability matter again into a welding process after that. As for said welding additive, homogeneity may be distributed in the shaping partner who may be made to exist as the film, a sheet, or a wire in a junction zone, or should give a play as an extinction nature (absorbing) junction partner. Although such an approach satisfies the object which attains a transparent junction partner's non-discolored welding, when manufacturing an absorbent in advance of welding, this is relatively complicated from establishing an additional process step, and tends to cause a problem. The concrete example which can prove the applicability of welding processes, such as a thermoplastics ingredient, for example, PA, PBT, or PC etc., is not given.

[0019] A junction partner's combination colored various colors is equivalent to the further special case. The partner who penetrates a laser beam also in this case, and the partner who absorbs a laser beam are required. However, generally the visible spectrum which the thermoplastics ingredient colored with the usual coloring agent absorbs, and the spectrums of IR field are only some spectrums, and only the degree restricted though it was generally unsuitable or suitable uses them as the result as a junction partner who absorbs the laser of laser light welding.

[0020] The coloring agent most used for usual in order to color an industrial use thermoplastics ingredient black is carbon black, and the carbon black which has the various grain-size distribution or specific surface area which were manufactured by various approaches in this case is used. When coloring a certain ingredient black, the direction which uses carbon black is [using organic or an inorganic coloring agent rather than] very cheap.

[0021] However, when a industrial thermoplastics ingredient is colored using carbon black or an inorganic pigment in many cases, they are the mechanical property of that, especially tenacity, for example, ISO. 180 It is influenced with the negative tenacity measured as eye ZODDO impact tenacity according to 1U. Then, the laser absorptivity additive which makes it possible to avoid completely substantially at least the activity of the additive which absorbs laser, especially carbon black, and makes it possible to attain black coloring from the dark color, keeping the aggravation degree of a mechanical property low is called for.

[0022] Carbon black works also as a nucleation agent again in many industrial use thermoplastics ingredients 6, for example, a polyamide, a polyamide 66, etc., i.e., carbon black works as seed crystal in polyamide melt, and it promotes crystallization. Acceleration of crystallization often worsens surface quality, especially the surface quality of the shaping components manufactured at the injection-molding process. By this reason, often making operating concentration of carbon black into the minimum amount as much as possible is performed by the thermoplastics constituent for shaping.

[0023] Therefore, this will be a desirable thing, if the best surface quality can be held as much as possible while it can color without a limit of the junction partner who should make it weld together by laser light welding.

[0024] One object of [epitome of invention] this invention is to offer the natural color and the colored constituent for laser absorptivity shaping which can be joined in the format which is suitable for using by manufacture of the shaping components which have high surface quality, and can be trusted on laser permeability shaping components by laser light processing (laser beam process). Other objects of this invention have thickness in offering transparency or the laser absorptivity ingredient which may be penetrated to some extent in the spectrum of a visible region in the state of a layer 5mm or less. The further object of this invention is to offer the shaping part which has the optical appearance to which both were dramatically similar about the quality of a color and a front face, when it sees by people's eyes.

[0025] If the activity of the compound in which an absorbance strong against an infrared region is shown, or the combination of such a compound and several sorts of un-black coloring agents (non-black coloring

agents) is used here with the thermoplastic constituent for shaping. The shaping components which have the impression of natural color, white, black, or other colors can be manufactured with very good surface quality. It found out that it could adjust in the format it was determined at accuracy that could weld in the format in which this shaping component can trust the laser permeability which said shaping component shows with a laser permeability junction partner.

[0026] [Detailed description of invention], therefore this invention A laser permeability thermoplastics 35 to 99.999 % of the weight, Suitably 45 to 99.995 % of the weight, B phthalocyanine, naphthalocyanine, Perylene, KUOTERIREN (quaterylene), a metal complex, Azo dye, anthraquinone, a squaric acid derivative (squaric acid derivatives), one or more sorts of IR absorptivity compounds chosen from the group which includes an in MONIUMU (immonium) color and poly methine -- 0.001 to 0.1 -- suitable -- 0.002 to 0.07 -- 0.05% of the weight from 0.004 more suitably C) -- a mineral matter filler and/or the matter for reinforcement -- 0 to 70 -- suitable -- 5 to 55 -- 40% of the weight from 10 more suitably D) An additive, for example, a processing adjuvant, a nucleation agent, a stabilizer, a usual flame retarder, a usual elastic polymer modifier (elastomer modifiers), etc. 0 to 30 % of the weight, Offering the constituent to contain 20% of the weight from 0.1 suitably, the carbon black content of this whole constituent is less than 0.01 % of the weight more suitably less than 0.05% of the weight less than 0.1% of the weight.

[0027] All of the thermoplastics ingredients which penetrate laser according to this invention are usable as a component A. It is understood that the plastic material which, as for a laser permeability thermoplastics ingredient, laser [a part of] transmission of the wavelength range of 700 to 1200nm or this spectral range exceeds [thickness / 0.5] 5% without addition of a coloring agent to the time of 0.6 to 3.5mm especially suitably 5mm suitably 6mm from 0.4 according to this invention, exceeds 10% suitably, and exceeds 15% more suitably is meant. According to this invention, a polyamide, thermoplastic polyester, a polycarbonate, polystyrene (SHINJI nerd tech polystyrene is included), polyolefines, and/or those mixture are suitable for using as a component A.

[0028] For example, the polymer or copolymer with which polystyrene, such as aromatic polyester, a polyamide, a polycarbonate, polyacrylate and poly methacrylate, such as partial aromatic polyester, for example, polyalkylene terephthalate etc., an ABS graft polymer, polyolefine, for example, polyethylene, or polypropylene, a polyvinyl chloride, polyoxymethylene, polyimide, the polyether, the polyether ketone, etc. became a radical is suitable for using as a component A, and these have it as a blend object of independent or various polymers. [usable]

[0029] A polyamide is suitably used as a component A. independent, when such a polyamide can be compound from broad various configuration blocks according to various approaches according to this invention that it can manufacture and it be a special application or the processing aid matter, a stabilizer, and the alloy partner of the amount of macromolecules (alloying partners), for example, an elastic polymer etc., -- it be -- or it be processible into the ingredient which have the property combination specially adjusted again combining the charge of reinforcement lumber, for example, a mineral matter filler, the glass fiber, etc. Moreover, the blend object blended by the ratio with other polymers, for example, polyethylene, polypropylene, ABS, etc. is also suitable, and one or more sorts of compatibility improvers can also be used by the case. By adding an elastic polymer to a polyamide, it is also possible to raise the property, for example, it is also possible to raise the property about the impact strength which the reinforced polyamide shows. Much possible combination exists and can obtain very many products which have broad various properties by it.

[0030] In manufacture of a polyamide, many manufacture procedures are known and the monomer which has a reactant radical for various chain modifiers which adjust various configuration block monomers and desired molecular weight according to a request end product, or the after treatment meant next again may be used.

[0031] Generally the polyamide manufacture approach related technically is performed by the polycondensation of a melting condition. It is understood that the hydrolysis polymerization of a lactam is also a polycondensation of the context within the limits.

[0032] A suitable polyamide is a partial crystallinity polyamide and diamine, dicarboxylic acid, and/or the ring number can manufacture this from the lactam or the corresponding amino acid of at least 5.

[0033] Aliphatic series and/or aromatic series dicarboxylic acid, for example, an adipic acid, 2 and 2, a 4-trimethyl adipic acid and 2 and 4, a 4-trimethyl adipic acid, Aliphatic series, such as an azelaic acid, a sebacic acid, isophthalic acid, and a terephthalic acid, and/or aromatic series diamine, For example, a tetramethylenediamine, a hexamethylenediamine, 1, 9-nonane-diamine, A 2, 2, and 4-trimethyl hexamethylenediamine and 2 and 4, a 4-trimethyl hexamethylenediamine, Isomer diaminohexylmethane, a diamino dicyclohexyl propane, A screw-aminomethyl cyclohexane, a phenylenediamine, xylylene diamine,

etc. are suitable for an amino-carboxylic acid, for example, aminocaproic acid, a corresponding lactam, etc. using as a start product. Moreover, several sorts of copoly amides of the monomer mentioned above are also suitable.

[0034] Especially a caprolactam is suitable and especially epsilon caprolactam is suitable.

[0035] Moreover, most is suitable also for the compound from which PA6, PA66 and other aliphatic series, aromatic polyamide, and/or a copoly amide (11 methylene groups exist in per [which is contained in a polymer chain] polyamide radical from 3) became a radical.

[0036] Moreover, it is also possible to use the polyamide manufactured according to this invention in the state of other polyamides and/or mixture with the further polymer.

[0037] Moreover, partial aromatic polyester is also suitably usable as a component A. such partial aromatic polyester is chosen from the group which includes the derivative of polyalkylene terephthalate according to this invention -- having -- suitable -- polyethylene terephthalate, polytrimethylene terephthalate, and polybutylene terephthalate -- more -- suitable -- polybutylene terephthalate -- it is most suitably chosen from polybutylene terephthalate.

[0038] It is understood that an expression "partial aromatic polyester" means the ingredient which also contains an aliphatic series molecule part again in addition to an aromatic series molecule part.

[0039] Within the limits of the context of this invention, polyalkylene terephthalate is aromatic series dicarboxylic acid, its reactant derivative, for example, dimethyl ester, or an anhydride, a resultant with aliphatic series, annular aliphatic series, or aroma aliphatic series diol, and the mixture of such a resultant.

[0040] Suitable polyalkylene terephthalate is 840 pages and Karl-Hanser from Kunststoff-Handbuch, a VIII volume, and 695 pages. According to Verlag, Munich, and the **** well-known approach described by 1973, a terephthalic acid or its reactant derivative, and C atomic number can manufacture from the aliphatic series or annular aliphatic series diol of 2 to 10.

[0041] the residue of the terephthalic acid with which suitable polyalkylene terephthalate is called dicarboxylic acid -- the at least 80-mol % and ethylene glycol residue suitably called a diol component with 90-mol %, and/or propanediol - 1, 3 and/or butanediol -1, and 4 residue -- at least 80-mol % -- suitable -- at least 90-mol % -- it is polyalkylene terephthalate to contain.

[0042] As for suitable polyalkylene terephthalate, in addition to terephthalic-acid ester, other aromatic series dicarboxylic acid or C atomic numbers of 8 to 14 can contain [C atomic number] residue, such as residue of aliphatic series dicarboxylic acid of 4 to 12, for example, phthalic acid, isophthalic acid, naphthalene -2, 6-dicarboxylic acid, 4, and 4'-diphenyl-dicarboxylic acid, an amber acid, an adipic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, a cyclohexane-JI acetic acid, and cyclohexane dicarboxylic acid, in the amount not more than 20 mol %.

[0043] Such suitable polyalkylene terephthalate German patent application disclosure 24th 07 No. 674, 24 07 No. 776 and 27 15 As indicated by No. 932 It adds to ethylene glycol residue and/or a propanediol -1, 3-glycol residue and/or butanediol -1, and 4-glycol residue. Other aliphatic series diols or C atomic numbers of 3 to 12 The annular aliphatic series diol of 6 to 21, [C atomic number] For example, propanediol - 1, 3, 2-ethyl propanediol - 1, 3, neopentyl glycol, Pentanediol [- 2, 4 2-methyl pentanediol / - 2, 4, 2, 2, 4-trimethyl pentanediol / - 1 Three] - 1, 5, hexandiol - 1, 6, cyclohexane dimethanol - 1, 4, 3-methyl pentanediol It reaches [- 2, 5, 1 4-G (beta-hydroxy ethoxy)-benzene,]. - 1, 6, 2-ethyl hexanediol - 1, 3, 2, and 2-diethyl propanediol - 1, 3, hexandiol 2 and 2-screw -(4-hydroxy cyclohexyl)- A propane, 2, 4-dihydroxy - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl cyclobutane, 2 and 2-screw -(3-beta-hydroxy ethoxy phenyl)- Propane and 2, and 2-screw -(4-hydroxy propoxy phenyl)- Residue, such as a propane, can be contained in the amount not more than 20 mol %.

[0044] For example, German patent application disclosure 19th 00 It is also possible by incorporating trivalence, tetravalent alcohol, 3 basicity, or a tetrabasic carboxylic acid in a comparatively small amount to branch polyalkylene terephthalate as described by No. 270, U.S. Pat. No. 3,692,744, etc. Trimesic acid, trimellitic acid, trimethylolethane, trimethylol propane, and pentaerythritol are contained in the example of a suitable branching agent.

[0045] They are only a terephthalic acid and the reactant derivative of this, for example, the dialkyl ester etc., ethylene glycol, and/or a propanediol. - 1, 3, and/or butanediol - The mixture of these polyalkylene terephthalate, such as the polyalkylene terephthalate manufactured from 1, 4, etc., for example, polyethylene terephthalate, and polybutylene terephthalate, is more suitable.

[0046] Moreover, it is polyalkylene terephthalate also with at least two kinds of suitable copoly ester manufactured using the alcoholic component mentioned/or on this at least two kinds using the acid component mentioned on this, and more suitable copoly ester is Polly (ethylene glycol/butanediol - 1 four)-terephthalate.

[0047] the intrinsic viscosity which such polyalkylene terephthalate shows -- each **** -- the inside of 25-degree C a phenol / o-dichlorobenzene (1:1 weight sections) -- measuring -- general -- about 0.4 to 1.5 -- it is 0.5 to 1.3 suitably.

[0048] It is also possible to mix with other polyester and/or the further polymer, and to use the polyester manufactured according to this invention again.

[0049] It is possible to also make the mixture of a polycarbonate or a polycarbonate contain as a component A suitable for the constituent according to this invention again.

[0050] A suitable polycarbonate is a general formula (I).

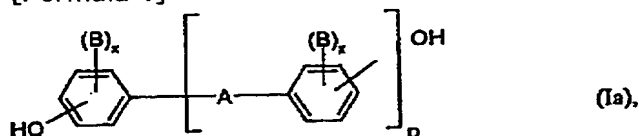
HO-Z-OH (I)

It is the gay polycarbonate and copoly carbonate from which the bisphenol expressed with [the inside of a formula and C atomic number in which Z contains one or more aroma radicals are the bivalence organic radicals of 6 to 30] became a radical.

[0051] Formula (Ia)

[0052]

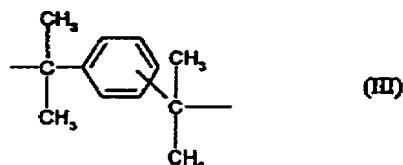
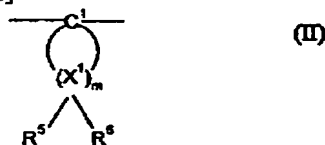
[Formula 1]



[0053] the inside of [type, and A -- single bond, C1-C5-alkylene, C2-C5-alkylidene, C5-C6-cycloalkylidene, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO2-, C6-C12-arylene (the further ring which may contain the hetero atom by the case may condense), or a formula (II) -- or (III) --

[0054]

[Formula 2]



[0055] Chlorine and/or a bromine are expressed suitably. here -- B -- each **** -- C1-C12-alkyl -- suitable -- methyl or a halogen -- x Each **** is 0, 1, or 2 independently mutually. p It is 1 or 0. R1 and R2 [and] every -- X1 -- being related -- an individual exception -- selectable -- mutual -- independently -- hydrogen or C1-C6-alkyl -- suitable -- hydrogen, methyl, or ethyl -- expressing -- X1 -- carbon -- it is -- and m -- the integer of 4 to 7, although it is the integer of 4 or 5 suitably however -- a condition [be / simultaneously / R1 and R2 on at least one atom X1 / alkyl] -- carrying out -- the bisphenol expressed with] showing the radical expressed is suitable.

[0056] :dihydroxydiphenyl [by which the bisphenol belonging to the following group is contained in the example of the bisphenol according to a general formula (I)], screw (hydroxyphenyl) alkanes, screw (hydroxyphenyl) cycloalkane, indan bisphenols, screw (hydroxyphenyl) sulfides, screw (hydroxyphenyl) ether, screw (hydroxyphenyl) ketones, screw (hydroxyphenyl) sulfones, screw (hydroxyphenyl) sulfo KISAIDO and alpha, and alpha'-screw (hydroxyphenyl) diisopropylbenzene

[0057] Moreover, it is the example of the bisphenol with which the derivative of said available bisphenol also follows the ring of the bisphenol mentioned above alkylation or by halogenating at a general formula (I).

[0058] :hydroquinone by which the following compound is contained in the example of the bisphenol according to a general formula (I), Resorcinol, 4, and 4'-dihydroxydiphenyl, screw -(4-hydroxyphenyl)-Sulfide, Screw -(4-hydroxyphenyl)- A sulfone, screw -(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)- Methane, Screw -(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)- Sulfone, 1 1-screw-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p/m-diisopropylbenzene, 1 1-screw-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl ethane, 1 and 1-screw -(3, 5-dimethyl-4-

hydroxyphenyl)- Cyclohexane, 1 A 1-screw-(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexane, 1 and 1-screw - (4-hydroxyphenyl) -3, a 3-dimethyl-cyclohexane, 1 A 1-screw-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexane, 1, 1-screw-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane, 1, and 1-screw-(4-hydroxyphenyl)- 3, 3, and a 5-trimethyl cyclohexane -- 2 and 2-screw -(3, 5-dichloro-4-hydroxyphenyl)- Propane, 2 and 2-screw -(3-methyl-4-hydroxyphenyl)- Propane, 2 and 2-screw -(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)- Propane, 2 and 2-screw -(4-hydroxyphenyl)- Propane (namely, bisphenol A), 2 and 2-screw -(3-chloro-4-hydroxyphenyl)- Propane, 2 and 2-screw -(3, 5-dibromo-4-hydroxyphenyl)- Propane, 2, 4-screw -(4-hydroxyphenyl)- 2-methyl butane, 2, 4-screw -(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)- 2-methyl butane, alpha, alpha'-screw-(4-hydroxyphenyl)-o-diisopropylbenzene, alpha, alpha'-screw-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzene (namely, the bisphenol M), alpha, alpha'-screw-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzene, and an indan bisphenol.

[0059] gay polycarbonate [from which, as for the more suitable polycarbonate, bisphenol A became a radical], 1, and 1-screw-(4-hydroxyphenyl)- 3, 3, the gay polycarbonate from which the 5-trimethyl cyclohexane became a radical and bisphenol A which is two kinds of monomers, and 1 and 1-screw-(4-hydroxyphenyl)- it is copoly carbonate from which the 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane became a radical.

[0060] The bisphenols according to said general formula (I) can be manufactured from a corresponding phenol and a ketone, using the well-known approach.

[0061] The bisphenols mentioned above and those manufacture approaches For example, the monograph of H.Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, nine volumes, 77 - 98 pages, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964, and U.S. Pat. No. 3,028,635, No. 3,062,781, No. 2,999,835, No. 3,148,172, No. 2,991,273, No. 3,271,367, No. 4,982,014, No. 2,999,846, the German patent application disclosure 1st No. 570703, German patent application disclosure 2nd 036 No. 052, the German patent application disclosure 2nd 211 No. 956, the German patent application disclosure 3rd -- 832 No. 396 And the France patent application disclosure 1st 561 U.S. Pat. No. 4,982,014 described by the application numbers 62039/1986 of not only No. 518 but Japan, 62040/1986, and 105550/1986 -- 1 and 1-screw-(4-hydroxyphenyl)- 3 and 3 -- A 5-trimethyl cyclohexane and its manufacture are described.

[0062] Indan bisphenols and manufacture of those are U.S. Pat. No. 3,288,864 and JP-A. 60 035 It is described by 150 and U.S. Pat. No. 4,334,106. Indan bisphenols can be manufactured in the organic solvent under existence of an Friedel Crafts catalyst from the dimer of an isopropenyl phenol, its derivative, an isopropenyl phenol, or its derivative.

[0063] Manufacture of a polycarbonate can be carried out using the well-known approach. The approach of manufacturing from a bisphenol and a phosgene for example, according to the interfacial-polymerization approach, the approach (the so-called pyridine approach) of manufacturing from a bisphenol and a phosgene according to the homogeneity phase approach, or the approach of manufacturing from a bisphenol and a carbonate according to the melting ester interchange approach is included in the suitable polycarbonate manufacture approach. Such a manufacture approach is for example, H.Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", and Polymer. Reviews, nine volumes, 31 - 76 pages, Interscience It is described by Publishers, New York, London, Sydney, and 1964. The manufacture approach mentioned above is Encyclopedia again. of Polymer Scienceand Engineering, 11 volumes, the 2nd edition, 1988 and 648 to 718-page D.Freitag, U. Grigo, P.R.Muller, H.Nouvertne, "Polycarbonates" and Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, 3/1 volume, Polycarbonates, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna 1992 and 117 to 299-page U.Grigo, KKircher and P.R.Muller "Polycarbonates", And Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 19 volumes, D.C.Prevorsek, B.T.Debona, and Y.Kesten in 75-90 (1980), Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey It is described by 07960 and "Synthesis of Poly(Ester Carbonate) Copolymers."

[0064] Especially the melting ester interchange approach is H.Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", and Polymer. Reviews, nine volumes, 44 - 51 pages, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964, and the German patent application disclosure 1st 031 It is described by No. 512 and U.S. Pat. No. 3,022,272, U.S. Pat. No. 5,340,905, and U.S. Pat. No. 5,399,659.

[0065] In manufacture of a polycarbonate, it is suitable to use the raw material and adjuvant in which an impurity does not carry out small deer content merely. It should be made for the bisphenol and carbonic acid derivative to be used not to contain alkali-metal ion or alkaline-earth-metal ion as much as possible especially in manufacture according to the melting ester interchange approach, either. The raw material of such a high grade is available by recrystallizing, washing or distilling bisphenols, such as for example, a carbonic acid derivative, for example, a carbonate etc.

[0066] The weight average molecular weight (Mw) which the suitable polycarbonate according to this invention shows is 200,000g/mol from 10,000, and it is [weight average molecular weight] suitably

measurable with ultra-centrifugal separation or light-scattering measurement in this. 80,000g /of weight average molecular weight which these show is [mol] 35,000g/mol from 20,000 especially suitably from 12,000 especially suitably.

[0067] It can adjust by being able to perform adjustment of the average molecular weight which the polycarbonate according to this invention shows in a well-known format, for example, adding a chain terminator in a suitable amount. Such a chain terminator is usable as mixture of individual or various chain terminators.

[0068] Suitable chain terminators are mono-phenols and monocarboxylic acid. Suitable mono-phenols For example, a phenol, p-chlorophenol, p-t-butylphenol, a cumyl phenol or 2 and 4, 6-tribromophenol, (And long-chain alkylphenol, for example, 4, -(1, 1, 3, and 3-tetramethylbutyl)- Phenol) Or the monoalkyl phenol and/or dialkyl phenol which have 20 C atoms from 8 in all in an alkylation radical, For example, 3, 5-G t-butylphenol, p-t-octyl phenol, p-dodecyl phenol, 2 -(3, 5-dimethyl heptyl)- A phenol or 4 -(3, 5-dimethyl heptyl)- It is a phenol etc. Suitable monocarboxylic acid is a benzoic acid, an alkyl benzoic acid, and a halogenation benzoic acid.

[0069] A suitable chain terminator is a phenol, p-t-butylphenol, and 4, -(1, 1, 3, and 3-tetramethylbutyl)- They are a phenol and a cumyl phenol.

[0070] The 0.25 to ten-mol range of the amount of such a chain terminator is % on the basis of the total amount of the bisphenol suitably used for each ****.

[0071] The suitable polycarbonate according to this invention can be branched in a well-known format, and can be branched by more specifically incorporating the branching agent of three organic functions or three organic functions or more suitably. A suitable branching agent is the branching agent which has three or more phenolic groups, or a branching agent which has three or more carboxylic-acid radicals.

[0072] A suitable branching agent is phloroglucinol, 4, and 6-dimethyl. - It is a 2, 4, and 6-tree (4-hydroxyphenyl)-heptene. - It is 2, 4, and 6-dimethyl. - 2, 4, 6-tree (4-hydroxyphenyl) heptane, 1, 3, 5-Tori (4-hydroxyphenyl) benzene, 1 and 1, 1-tris-(4-hydroxyphenyl) ethane, A tree (4-hydroxyphenyl) phenylmethane, 2, and 2-screw-[4 and 4-screw-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl] propane, 2, a 4-screw-(4-hydroxyphenyl isopropyl) phenol, 2 6-screw-(2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methyl phenol, A 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2, 4-dihydroxy phenyl) propane, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl isopropyl) phenyl) terephthalic-acid ester, Tetrapod (4-hydroxyphenyl) methane, tetrapod (4-(4-hydroxyphenyl isopropyl) phenoxy) methane and 1, 4-screw (4', 4"-dihydroxy triphenyl) methylbenzene, And 2, 4-dihydroxybenzoic acid, trimesic acid, cyanuric acid chloride, three -- three - a screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl) - two - oxo-one - two -- three - dihydro one -- Indore -- trimesic acid -- trichloride -- and -- alpha -- alpha -- ' -- alpha -- " - tris - (4-hydroxy phenol) - it is 1, 3, and 5-triisopropyl benzene.

[0073] A suitable branching agent is 1, 1, and 1-tris-(4-hydroxyphenyl) ethane and 3, and 3-screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-. - It is 2 and 3-dihydroIndore.

[0074] The amount of the branching agent which can be used by the case is 0.05-mol % to two-mol % suitably on the basis of the mol of the bisphenol to be used.

[0075] When performing manufacture of a polycarbonate for example, according to the phase-boundaries side approach, it adds to an aqueous alkali phase with a bisphenol and a chain terminator, or it can be made to be able to dissolve in an organic solvent and a branching agent can be added with a carboxylic-acid derivative. In the case of the ester interchange approach, a branching agent carries out measuring addition with a dihydroxy aromatic compound or a bisphenol suitably.

[0076] The catalysts suitably used when manufacturing a polycarbonate according to the melting ester interchange approach are well-known ammonium salt and phosphonium salt by reference (see U.S. Pat. No. 3,442,864, provisional publication of a patent 14742/72, U.S. Pat. No. 5,399,659, and the German patent application disclosure 19 539th sNo. 290).

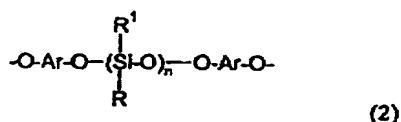
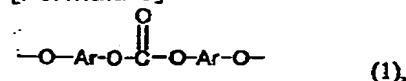
[0077] Moreover, it is also possible to use copoly carbonate. A polydyorganosiloxane-polycarbonate block copolymer is contained in the copoly carbonate of the context of this invention within the limits, and 200,000g (Mw) /of the weight average molecular weight is [mol] 80,000g/mol from 20,000 more suitably from 10,000 (after [which is beforehand depended on light-scattering measurement or ultra-centrifugal separation measurement] proofreading, it measures with gel chromatography). The content of the aromatic series carbonate structural unit included in said polydyorganosiloxane-polycarbonate block copolymer is 85 to 97 % of the weight more suitably 97.5% of the weight from 75. The content of the polydyorganosiloxane structural unit included in this polydyorganosiloxane-polycarbonate block copolymer is 15 to 3 % of the weight more suitably 2.5% of the weight from 25. the average degree of polymerization Pn in which manufacture of this polydyorganosiloxane-polycarbonate block copolymer has an alpha and omega-bis-hydroxy aryloxy end group -- suitable -- 5 to 100 -- it can carry out by leaving the polydyorganosiloxane

of 20 to 80 suitably especially.

[0078] The total content of the polydyorganosiloxane structural unit which such a polydyorganosiloxane-polycarbonate block polymer can change again including a polydyorganosiloxane-polycarbonate block copolymer and the mixture of the usual thermoplastic polycarbonate (a polysiloxane is not included), and is included in this mixture is 2.5 to 25 % of the weight suitably.

[0079] Such a polydyorganosiloxane-polycarbonate block copolymer is : [0080] which, on the other hand, contains an aromatic series carbonate structural unit (1) in a polymer chain, and contains the polydyorganosiloxane (2) which has an aryloxy end group on the other hand.

[Formula 3]



[0081] here, it is that Ar is the same or different 2 organic-functions aromatic series residue, and R and R¹ are the same -- or -- differing -- a line -- alkyl, branching alkyl, the alkenyl, and halogenation -- a line -- alkyl, halogenation branching alkyl, aryl, or halogenation aryl -- suitable -- methyl -- expressing -- and n -- suitable -- 5 to 100 -- the average degree of polymerization of 20 to 80 is expressed especially suitably.

[0082] While the alkyl in the above-mentioned formula (2) expresses C1-C20-alkyl suitably, the alkenyl in the above-mentioned formula (2) expresses the C2-C6-alkenyl suitably, and the aryl in the above-mentioned formula (2) expresses C6-C14-aryl suitably. It means that the halogenation in the above-mentioned formula is permuted selectively or thoroughly with chlorine, the bromine, or the fluorine.

[0083] The examples of alkyl, the alkenyl, aryl, halogenation alkyl, and halogenation aryl are methyl, ethyl, propyl, n-butyl, t-butyl, vinyl, phenyl, naphthyl, chloro methyl, perfluoro butyl, perfluoro octyl, and chlorophenyl.

[0084] Such polydyorganosiloxane-polycarbonate block copolymers and those manufactures are described by U.S. Pat. No. 3,189,662, No. 3,821,325, No. 3,832,419, etc.

[0085] Manufacture of a suitable polydyorganosiloxane-polycarbonate block copolymer for example, the 2 phase-boundaries side approach (for example, H.Schnell and "Chemistry and Physics of Polycarbonates" --) Polymer Reviews, nine volumes, 31 - 76 pages, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, and **** described by 1964 are followed. For example, it can carry out by usually using a branching agent in both the amount by the case, and making the polydyorganosiloxane which has an alpha and omega-bis-hydroxy aryloxy end group, and other bisphenols react. Using as educt the polydyorganosiloxane which has an alpha and omega-bis-hydroxy aryloxy end group by said composition, and those manufactures are described by U.S. Pat. No. 3,419,634 etc.

[0086] The usual additive, for example, a release agent etc., can also be mixed with the polycarbonate of a melting condition, or it can also apply to a front face. Before making this polycarbonate to be used into a compound with other components included in the constituent for shaping according to this invention, it has already contained the release agent suitably.

[0087] as Component A -- again -- the mixture of several sorts of thermoplastics ingredients -- it is also suitably possible the mixture of polyester and a polycarbonate and to use the mixture of PBT and PC and the mixture of PET and PC suitably especially.

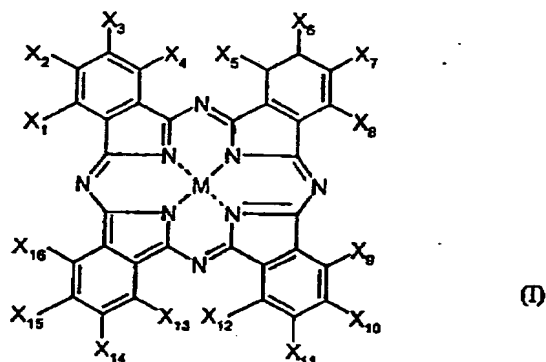
[0088] The constituent according to this invention contains at least one sort of components which absorb IR, and a suitably different component from carbon black as a component B. This invention is followed. A near infrared region (light of the wavelength range of NIR-700 to 1200nm), It dissolves with the additive and the matter for reinforcement which are a small chisel and are used by the related polymer and the case though absorption is not shown in a visible spectrum or absorption is shown, although absorption very strong against some [at least] range of the NIR range is shown. Again Compound-izing (compounding), The chemistry compound in which sufficient thermal stability for processing, for example, injection molding, extruding, welding, etc. is shown is suitable for using as an IR absorptivity component. Suitable IR absorptivity compound is for example, M.Matsuoka and Infrared. Absorbing Dyes, Plenum It is described according to the class of matter shown Press, New York, and in 1990. A suitable compound is a compound belonging to the class of matter which includes a phthalocyanine, naphthalocyanine, perylene, KUOTERIREN, a metal complex, azo dye, anthraquinone, a squaric acid derivative, an in MONIUMU color,

and poly methine suitably. A phthalocyanine and naphthalocyanine are extraordinarily suitable in these. [0089] Especially suitable NIR colors are a phthalocyanine and naphthalocyanine in consideration of thermal stability. the solubility which improved in the thermoplastics ingredient is shown -- taking into consideration -- bulk -- the phthalocyanine and naphthalocyanine which have a high side radical are suitable.

[0090] As a phthalocyanine, it is a general formula (I).

[0091]

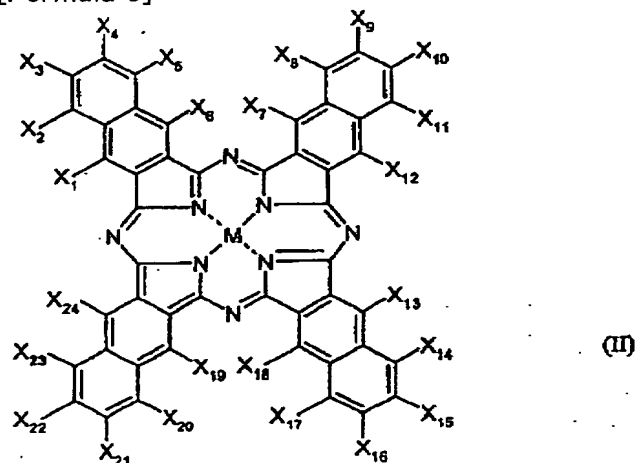
[Formula 4]



[0092] [-- the metal core of arbitration or hydrogen, and VO, Cu, aluminum, Zn, nickel, HH, SiR₂, AlR, Mg, Fe, GaR, MnR, SnR, Na₂, Li₂, TiO and the compound especially expressed with] which is VO or Cu suitably are suitably suitable for especially M among a formula. In R, in relation to this, aliphatic series or an aromatic series radical, and alkoxy **** express aryloxy. X1-X16 express H, halogen, aliphatic series or aromatic series radical, and alkoxy *****/, aryloxy or -S-alkyl and/or -S-aryl or NH alkyl and/or NH-aryl or the N alkyl 2 and/or the N aryl 2 or -NHCO alkyl, and/or NHCO aryl. bulk -- a high radical, for example, t-butyl, phenoxy, or phenyl is suitable. According to this invention, X1-X12 can contain a fluorine and/or chlorine as a substituent especially suitably again.

[0093] Especially, it is Formula II [0094].

[Formula 5]



[0095] [-- M is suitable for the metal core of arbitration or hydrogen, and VO, Cu, aluminum, Zn, nickel, HH, SiR₂, AlR, Mg, Fe, GaR, MnR, SnR, Na₂, Li₂, TiO and the compound especially expressed with] which is VO or Cu suitably using as naphthalocyanine suitably among a formula. In R, in relation to this, aliphatic series or an aromatic series radical, and alkoxy **** express aryloxy. X1-X24 express H, halogen, aliphatic series or aromatic series radical, and alkoxy *****/, aryloxy or -S-alkyl and/or -S-aryl or NH alkyl and/or NH-aryl or the N alkyl 2 and/or the N aryl 2 or -NHCO alkyl, and/or NHCO aryl. bulk -- a high radical, for example, t-butyl, phenoxy, or phenyl is suitable. According to this invention, X1-X24 can contain a fluorine and/or chlorine as a substituent especially suitably again.

[0096] Moreover, the mixture of various NIR absorbents is also suitable.

[0097] The constituent according to this invention can contain the mixture of the filler of the shape of fibrous or a particle, the matter for reinforcement or two or more sorts of different fillers, and/or the matter for reinforcement as a component C.

[0098] It adds to the constituent for shaping which follows this invention by using a glass fiber, a bulb, a glass fabric, a fiberglass mat, whiskers, an aramid fiber, a potassium titanate fiber, a natural fiber, an amorphous silicic acid, a magnesium carbonate, a barium sulfate, a feldspar, a mica, a silicate, a quartz, talc, a kaolin, wollastonite, etc. as fibrous or a granular filler, and the matter for reinforcement (surface treatment being carried out to these again). The suitable matter for reinforcement is a commercial glass fiber and a commercial bulb, and a glass fiber is the most suitable for it.

[0099] the glass fiber of this invention -- a fiber diameter -- general -- 7 to 18 micrometers -- suitable -- a 9 to 15-micrometer glass fiber -- endless fiber -- carrying out -- or it can add as beating or the grinding article of a glass fiber, and the suitable sizing system (sizing system) for such fiber and adhesives, or an adhesives system, for example, the system from which the silane became a radical, can be given in relation to this.

[0100] Generally the bulb of this invention has suitably 150 micrometers of ball diameters of 10 to 30 micrometers from 10, and can also give the adhesives system from which the silane became a radical at this.

[0101] Moreover, a needlelike mineral matter filler is also suitable. It is understood that a needlelike mineral matter filler means the mineral matter filler which has the structure of the configuration of a very clear needle within the limits of this invention. Wollastonite can be mentioned as an example. the ratio-of-length-to-diameter (die-length/diameter) ratio of this mineral -- suitable -- 8:1 to 35:1 -- it is 8:1 to 20:1 preferably. Surface treatment of such a mineral matter filler can be carried out by the case.

[0102] Before carrying out the polymerization of the monomer and making the thermoplastic material plastic material of Component A generate, addition of such a filler can be carried out, after making it generate while making it generate or. In adding a filler after a polymerization according to this invention, it carries out by adding this to an extrusion finishing machine suitably at the polymer melt which is in close. When adding a filler before a polymerization or during a polymerization according to this invention, the phase of carrying out a polymerization under 1 to 50% of the weight of existence of water or other solvents can be included.

[0103] When adding such a filler, these can already exist as a particle which has the grain size eventually attained in the constituent for this shaping. It is possible to also make the particle in which add with the gestalt of a precursor and such a filler is made to exist eventually in the constituent for this shaping as an exception method generate in addition and/or the incorporation process of that.

[0104] The constituent according to this invention can contain an additive, for example, a flame retarder, a stabilizer, a pigment, processing aid, for example, lubricant, a nucleation agent, a rubber elasticity polymer (often called an impact amelioration agent again), an elastic polymer, rubber, for example, rubber, or polyolefine as a component D further.

[0105] As a flame retarder, a commercial organic compound or a commercial halogenation compound is suitable, and they can be used with the organic nitrogen compounds, organic / inorganic phosphorus compound, or red phosphorus of a synergist or marketing. Moreover, a fire-resistant additive, for example, a magnesium hydroxide, or a water calcium-Mg carbonate is usable, for example, it is the German patent application disclosure 4th. 236 Refer to No. 122. The :ethylene -1 which can mention the following as an example as a halogen content compound especially bromination, and a chlorination compound, a 2-bis-tetrabromo phthalimide, epoxidation tetrabromobisphenol A resin, the oligo carbonate of tetrabromobisphenol A, the oligo carbonate of tetra-chloro bisphenol A, pen tableau MOPORI acrylate, and bromination polystyrene. As an organophosphorus compound, it is WO-A. The phosphorus compound according to 98/17720, for example, triphenyl phosphate, (TPP), resorcinol-screw-(diphenyl phosphate) content oligomer (RDP) and bisphenol A-screw-diphenyl phosphate content oligomer (BDP), melamine phosphate, melamine pyrophosphate, melamine poly phosphate, and those mixture are suitable. Especially a suitable nitride is the SHIANU rate of a melamine and a melamine. As a synergist, the oxide of the stannate of an antimony compound especially an antimony trioxide and antimony pentoxide, a zinc compound, and a tin compound, for example, tin, and a borate, or iron etc. is suitable. Moreover, it is also possible to add the polymer of a carbon formation agent (carbon-forming agents) and tetrafluoroethylene.

[0106] an additive usual in the constituent for shaping according to this invention, for example, the agent to a pyrolysis, the agent to heat bridge formation, the agent to breakage by ultraviolet rays, a plasticizer, lubricant and a release agent, a nucleation agent, and an antistatic agent -- and -- probably -- ***** -- a stabilizer etc. can be contained.

[0107] The constituent for shaping according to this invention mixes each component in a well-known format, and, generally manufactures 380 degrees C of said components the formation of a melting compound, or by carrying out melting extruding from 200 degrees C using usual equipment, for example, an

internal kneader, an extrusion finishing machine, or a 2 shaft extrusion finishing machine at the temperature of the range of 250 to 350 degrees C. The further additive, for example, the matter for reinforcement, a stabilizer, lubricant and a release agent, a nucleation agent, other additives, etc. can be added all over this formation of a melting compound, or a melting extruding phase.

[0108] Various permutations members and those mixture of these groups, such as a steric hindrance phenol and/or phosphite, hydroquinone, and the second class class amine of aromatic series, for example, a diphenylamine etc., are contained in the example of an oxidation inhibitor and a thermostabilizer, and such concentration is 1 or less % of the weight on the basis of the weight of the thermoplastic constituent for this shaping.

[0109] The examples of the UV stabilizer which can be mentioned are permutation resorcinol, salicylate, benzotriazol, and a benzophenone, and, generally these amount used is 2 or less % of the weight on the basis of the constituent for this shaping.

[0110] It is desirable for an inorganic pigment, for example, a titanium dioxide, ultra marine blue, a ferric acid ghost, etc. to be also able to add an organic pigment, for example, a phthalocyanine, Quinacridone, perylene, a color, for example, Nigrosin, anthraquinone, and other coloring agents further, and to use in an amount by which such a coloring agent is not suitably influenced with the too much severe mechanical property of the constituent for this shaping in relation to this.

[0111] In the partial crystallinity thermoplastics ingredient 6, for example, a polyamide, or PBT, talc etc. can be used as a nucleation agent suitable for for example, phenyl phosphinic acid sodium, an aluminum oxide, and a silicon-dioxide row.

[0112] Lubricant and a release agent are an amide derivative (for example, ethylene-screw-stearyl amide) or a montan wax and the polyethylene that is low molecular weight again, and/or a polypropylene wax suitably at the stearic acid ester (PETS) of ester wax and pentaerythritol, long chain fatty acid (for example, stearin acid or behenic acid), those salts (for example, stearin acid calcium or Zn), and a row, and are usually 1 or less % of the weight about these amount used.

[0113] As an example of a plasticizer, they are the dioctyl ester of a phthalic acid, the dibenzyl ester of a phthalic acid, the butyl benzyl ester of a phthalic acid, a hydrocarbon oil, and N. -(n-butyl)-Benzenesulfonamide can be mentioned.

[0114] It is suitable to use additionally a rubber elasticity polymer (often called an impact modifier, an elastic polymer, or rubber again) especially.

[0115] For the above, generally, :ethylene which is the copolymer suitably made from at least two kinds of following monomers, a propylene, a butadiene, isobutene, an isoprene, a chloroprene, vinyl acetate, styrene, acrylonitrile, and C atomic number of an alcoholic component are the acrylic ester and/or methacrylic acid ester of 1 to 18.

[0116] Such a polymer is Houben-Weyl and Methoden. der Organischen It is described by the monograph "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) of Chemie, 14/1 volume (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), and 392 to 406 pages, and C.B.Bucknall.

[0117] Moreover, the mixture of the rubber of various classes is also clearly usable.

[0118] Organic and an inorganic pigment, and/or a color are suitable for using as an IR absorptivity compound according to this invention. a case -- carbon black -- criteria [amount /, for example, all constituents, / very small] -- carrying out -- < -- it is also possible to make it one component of pigment mixture in a <0.01 % of the weight amount suitably 0.1% of the weight. It is also possible to use such a pigment / color, and/or carbon black with a batch gestalt (batch form) by the case again.

[0119] For the example of an inorganic pigment, an antimony trioxide, antimony pentoxide, basic lead carbonate, a basic lead sulfate or a lead silicate, RISOPON, and a titanium dioxide (anatase --) A rutile, a zinc oxide, zinc sulfide, and metaled oxide, for example, Berlin blue, A lead chromate, a sulfo lead chromate, titanic-acid chromium-antimony, chrome oxide, Ferrous oxide, cobalt blue, cobalt-chromium blue, cobalt-nickel gray, Manganese blue, manganese violet, molybdate Orange, In molybdate red, titanic-acid nickel-antimony, and an ultra marine blue row Metaled sulfide, for example, antimony trisulfide, cadmium-sulfide, sulfo cadmium-selenide, zirconium silicate, and zirconium-vanadium blue and zirconium praseodymium yellow are contained.

[0120] Anthraquinone, azo, azomethine, benzanthrone, Quinacridone, kino FUTARON, dioxazine, flavanthrone, indanthrone, iso indoline, isoindolinone, methine, and peri non, perylene, phtalo SHIAMININ, pyran TRON, a pyrrolo pyrrole, a thioindigo pigment and azo, azomethine, the metal complex of methine dye, or the metal salt of an azo compound is contained in the example of an organic pigment.

[0121] a suitable color meltable to a polymer -- for example, a disperse dye, for example, the disperse dye of anthraquinone series, for example, alkylamino -, amino -, arylamino -, cyclohexylamino -, hydroxy -,

hydroxy amino - or phenyl mercapto anthraquinone, and the metal complex of azo dye — the fluorescent dye of the 1:2-chromium of a monoazo color or a cobalt complex and fluorescent dye, for example, a benzothiazole, a coumarin, OKISARIN, or thiazin series is contained suitably.

[0122] It is also possible in such a polymer meltable color a filler and/or a pigment, and to use combining an inorganic pigment, for example, a titanium dioxide etc., suitably again.

[0123] A meltable color can be used for a pigment and/or a polymer according to this invention. This color or pigment to be used should dissolve with the thermoplastic polymer used according to this invention, and should not have an adverse effect on these mechanical properties at other properties, either.

[0124] For example, C atomic number on the suitable additive for pigments The fatty acid of at least 12, For example, those amides, such as behenic acid or stearin acid, a salt, or ester, For example, aluminum stearate, magnesium stearate, zinc stearate, or behenic acid magnesium, And a quaternary ammonium compound, for example, tree (C1-C4)-alkyl benzyl ammonium salt etc., etc., Resin acid, for example, an abietic acid, such as a wax, for example, polyethylene wax etc., colophony (colophony) soap, the hydrogenation article of colophony or a dimer, a C12-C18 paraffin disulfon acid, or alkylphenol is contained.

[0125] this invention -- following -- a pyrazolone and the color of a peri non and anthraquinone mold -- and the color of methine, azo, and a coumarin mold is still more suitable.

[0126] Moreover, a metal complex [of a metal content pigment for example, an inorganic pigment and azo azomethine, or methine dye], azomethine, Quinacridone, dioxazine, and iso indoline, isoindolinone, perylene, phthalocyanine, and pyrrolo pyrrole and thioindigo coloring agent and vanadium acid bismuth etc. is suitable.

[0127] this invention -- moreover, - The shaping components which can manufacture from the thermoplastic constituent for shaping according to this invention, and - The activity by manufacture of the shaping components which join the constituent for shaping according to this invention to other shaping components by laser light welding, and - the shaping components assembly object which consists of constituents for shaping with which it has joined by laser light welding, and at least a part follows this invention -- it *****.

[0128]

[Example] They are 30% of glass fiber (CS 7928 which is the goods of Bayer), and IR absorptivity compound (by the case) about PA6 [Durethan B30F which is the goods of Bayer (Bayer AG)] which has average viscosity. After mixing with your combining with further IR absorptivity compound physically, a glass fiber is added by the case. By using and compound-izing a 2 shaft extrusion finishing machine (ZSK 32 type of Werner & Pfleidere) with the bulk temperature (bulk temperatures) of 260 to 300 degree C, it was colored homogeneity.

[0129] After mixing physically with IR absorptivity compound (you may combine with the further coloring agent by the case) PBT [Pocan B 1300 which is the goods of Bayer] which has low viscosity, it was colored homogeneity by compound-izing a 2 shaft extrusion finishing machine (ZSK 32 type of Werner & Pfleidere) at the constituent temperature of 235 to 270 degree C.

[0130] Next, after carrying out spinning of the melt and letting it pass to a water bath, it was made the shape of a grain.

[0131] PA6 (it used by the polyamide trial by making into a laser permeability junction partner Durethan B31SK 9000/0] which is the goods of Bayer.) which does not contain a reinforcing agent The ASTM rod whose thickness is 1.6mm was used.

[0132] In PBT, PBT (Pocan 1305 which is the goods of Bayer) which does not contain a reinforcing agent was used. In this case, the ASTM rod whose thickness is 0.8mm and 1.0mm was used.

[0133] It is Arburg about the obtained particle. The injection molding machine of 320-210 -500 mold was used under the usual constituent process condition (for constituent temperature, the temperature of a tool is 70 to 90 degree C at 250 to 290 degree C), it was processed into the ASTM rod of various thickness (thickness 0.8, 1.0 or 1.6mm, 3.2mm, die-length:127mm, width of face: 12.7mm), and laser transit measurement and a weld examination were performed.

[0134] The presentation of the constituent for shaping according to this invention and a comparison ingredient and the example of a property are shown in tables 1-4.

[0135]

[A table 1]

表1:PAを用いて生成させた成形用組成物の組成

		実施例1	実施例2	比較 実施例1	実施例3	実施例4	比較 実施例2	比較 実施例3
PA6, 添加剤 ¹⁾	[%]	69.98	69.99	70	69.98	69.98	100	69.8
カーボンブラック	[%]							0.2
ガラス繊維 Bayer CS 7928	[%]	30	30	30	30	30		30
Pro-Jet 860 NP ²⁾	[%]	0.02	0.01	0.00				
Pro-Jet 830 NP ²⁾	[%]				0.02			
Excolor 803 K ³⁾	[%]					0.02		

¹⁾ 通常量で一定温度(0.01-0.5%)の添加剤: 核形成剤(マイクロルグ)、熱安定剤(CuI/KBr)、離型剤(モンタンエステルワックス)

²⁾ AVECIAの商品

³⁾ Ultrasorb Chemikalien GmbH(Nippon Shokubaiの子会社)の商品

[0136]

[A table 2]

表2: PBTを用いて生成させた成形用組成物の組成

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較実施例4
PBT, 添加剤 ¹⁾	[%]	99.995	99.99	99.98	99.96	99.995	99.99	99.98	99.96	100.00
Pro-Jet 860 NP ²⁾	[%]	-	-	-	-	0.005	0.01	0.02	0.04	-
Excolor 803 K ³⁾	[%]	0.005	0.01	0.02	0.04					

¹⁾ 通常量で一定温度(0.01-0.5%)の添加剤: 核形成剤(マイクロルグ)、熱安定剤(CuI/KBr)、離型剤(モンタンエステルワックス)

²⁾ AVECIAの商品

³⁾ Ultrasorb Chemikalien GmbH(Nippon Shokubaiの子会社)の商品

[0137] The ASTM trial rod processed from implementation of laser transit measurement, the description IR laser absorptivity ingredient of a result, and IR laser permeability ingredient was measured using the permeability measuring device (this also detects the light penetrated directly and the scattered-about light) which consists of a spectrophotometer and an integrating photometer. Although <15% measured value was obtained in IR laser absorption test in some [at least] fields of the NIR spectral range of the range of 800 to 1200nm when thickness of a test piece was set to 3.2mm, the transmission level which IR laser permeability ingredient showed is 20-70% typically.

[0138]

[A table 3]

表3: PAに関する透過率測定の結果*

波長 [nm]	試験片の厚み [mm]	実施例1	実施例2	比較実施例1	実施例3	実施例4	比較実施例2	比較実施例3
400	0.8	21.79	29.59	48.02	0	12.41	55.64	0
500	0.8	40.68	49.87	60.84	0	26.3	66.18	0
600	0.8	49.48	58.37	66.65	0	29.66	70.68	0
700	0.8	42.57	55.08	70.14	0.84	26.68	74.40	0
800	0.8	23.00	40.53	72.68	24.06	22.49	77.08	0
900	0.8	41.01	57.91	74.86	53.34	23.81	78.25	0
1000	0.8	67.41	73.22	76.13	71.47	32.1	79.88	0
1100	0.8	74.84	77.42	77.41	75.96	43.51	81.18	0
1200	0.8	70.53	71.91	71.28	70.44	49.85	72.88	0
								0
400	3.2	0.11	0.51	9.00	0	0	18.56	0
500	3.2	1.53	4.00	19.91	0	0.21	25.18	0
600	3.2	3.80	6.12	24.16	0	0.44	28.07	0
700	3.2	2.10	6.13	28.33	0	0.33	30.23	0
800	3.2	0.18	1.72	28.28	0.23	0.18	32.43	0
900	3.2	1.42	7.11	30.01	6.44	0.08	33.50	0
1000	3.2	17.64	24.50	32.43	23.77	0.6	36.32	0
1100	3.2	28.57	35.48	35.27	31.85	2.43	38.87	0
1200	3.2	22.79	24.20	24.60	23.58	4.76	22.28	0

*全透過率 [%], PE5M900測定装置, 0° / 拡散, 基準空気 T=100%, ある場合には減衰器 (attenuator) を用いて測定

[0139]

[A table 4]

表4: PBTに関する透過率測定の結果*

波長 [nm]	試験片の厚み [mm]	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較実施例4
400	0.8	2.11	0.76	0.16	0.0	2.93	1.69	0.35	0.03	9.24
500	0.8	5.81	2.82	0.89	0.11	8.02	5.58	2.06	0.52	16.84
600	0.8	7.94	4.13	1.45	0.23	13.02	10.18	5.21	2.01	20.75
700	0.8	9.06	4.72	1.71	0.29	12.58	9.34	4.10	1.31	23.57
800	0.8	8.43	2.69	0.89	0.06	8.32	3.69	0.84	0.11	26.03
900	0.8	2.38	0.68	0.0	0.0	9.62	6.58	2.19	0.541	26.89
1000	0.8	8.73	4.25	1.16	0.03	26.24	24.55	21.34	16.35	28.66
1100	0.8	22.22	17.48	12.34	5.15	29.73	28.04	28.02	25.54	30.65
1200	0.8	23.09	21.23	19.22	13.33	25.73	25.26	24.94	23.78	26.02
400	1.0	1.08	0.27							6.9
500	1.0	3.71	1.39							13.9
600	1.0	5.35	2.21							17.61
700	1.0	6.14	2.56							20.13
800	1.0	4.03	1.27							22.36
900	1.0	1.32	0.13							23.28
1000	1.0	6.06	2.34							25.18
1100	1.0	18.27	13.26							26.78
1200	1.0	19.00	16.6							21.44

*全透過率 [%], PE5M900測定装置, 0° / 拡散, 基準空気 T=100%, ある場合には減衰器 (attenuator) を用いて測定

[0140] Since said all test pieces contained the ingredient (scattering) scattered about very powerfully, it evaluated total transmittance as the sum total of direct permeability and a luminous diffuse transmittance.

[0141] The permeability which especially the test piece of an example 1-12 colored according to this invention shows to the place of 800 to 900 nm and/or 1000 to 1100 nm (the usual diode and Nd: the wavelength range of a YAG laser) is dramatically low. Although it is suitable for them beginning from the thickness (PBT) of 0.8mm, or the thickness (PA) of 0.8 to 3.2mm, and using them as an extinction nature (absorbing) welding partner as the result, as compared with it, the permeability which the test piece equivalent to a comparison example showed is remarkably high. It took [total transmittance / [it mainly consists of a diffusion radiation molar fraction (diffuse radiation fractions)]] into consideration in this

measurement.

[0142] It is the object which inspects whether the constituent for shaping fits laser light welding as a result of implementation of a laser-welding trial, and the weld examination was carried out using Nd:YAG laser (wavelength is 1064nm). As shown in drawing 1, you carried out the clamp stop of the ASTM rod which penetrates laser to equipment, made it located so that they may overlap, and it joined mutually.

[0143] The output of laser was made into about 36W, in the case of PA, the whole width of face of an ASTM rod was covered, and the laser permeability test piece whose thickness is 0.8mm was sent in once at the 10mm [/second] sending rate, and it welded to it so that the width of face of a welding seam might be set to about 1.5mm. When thickness was PA test piece which is 3.2mm, about 45W laser output was used.

[0144] The output of laser was made into about 36 to 60W, in the case of the PBT example, the whole width of face of an ASTM rod was covered, and the laser permeability test piece whose thickness is 0.8mm and 1.0mm was sent in once at the 6mm [/second] sending rate from 4, and it welded to it so that the width of face of a welding seam might be set to about 1.5mm. The detail of a trial parameter is shown in a table 6.

[0145] The load was covered until it broke by the **** tension shear test shown in the test piece welded as an overlapping joint joint at drawing 2.

[0146] The measurement ultimate tensile stress value which all examples showed was a value accepted very good.

[0147]

[A table 5]

表5: レーザー光で溶接したPAのASTM試験片本体が示した引張り試験の結果:
種類引張り応力(N)

		材料2のASTM試験片本体の厚み*	
		0.8 mm	3.2 mm
材料1* (厚み)	材料2		
比較2	実施例1	694	707
比較2	実施例2	777	186
比較2	比較1	溶接不能	溶接不能
比較2	実施例4	426	847

*この場合の材料1はレーザー光に最初に接触する成形部品/材料を表す、
即ちレーザーを透過する。

[0148]

[A table 6]

表6: レーザー光で溶接したPBTのASTM試験片本体が示した引張り試験の結果

		溶接パラメーター: レーザー出力(W)/ 送り込み速度(mm/秒)		種類引張り応力(N)	
材料1*	材料2	材料1の厚み		材料1の厚み	
		0.8 mm	1.0 mm	0.8 mm	1.0 mm
比較 実施例4	実施例5 厚み1.0mm	-	60/6	-	265
比較 実施例4	実施例6 厚み1.0mm	-	60/6	-	299
比較 実施例4	実施例7 厚み1.0mm	-	60/5	-	212
比較 実施例4	実施例8 厚み1.0mm	-		-	301
比較 実施例4	実施例9 厚み1.6mm	51/4	80/6	141	142
比較 実施例4	実施例10 厚み1.8mm	51/4	60/4	164	182
比較 実施例4	実施例11 厚み1.8mm	51/4	60/4	165	189
比較 実施例4	実施例12 厚み1.6mm	51/4	60/4	227	204
比較 実施例4	比較実施例5 厚み1.0mm 厚み1.6mm	38/5 38/5	36/5 36/5	428 512	382 375

*この場合の材料1はレーザー光に最初に接触する成形部品/材料を表す、
即ちレーザーを透過する。

[0149] although described in the detail on this for the object of explanation of this invention, such a detail is only that object and it should be understood that it comes out about the point except the ability to limit by this claim that it can change without the engineer of this field deviating from the pneuma and the range of this invention about it.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-183524

(P2003-183524A)

(43) 公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 65/16		B 2 9 C 65/16	4 F 2 1 1
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R 4 J 0 0 2
	C E Z		C E Z
C 0 8 K 3/40		C 0 8 K 3/40	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-304653(P2002-304653)

(22) 出願日 平成14年10月18日 (2002.10.18)

(31) 優先権主張番号 1 0 1 5 1 8 4 7 . 1

(32) 優先日 平成13年10月24日 (2001.10.24)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 591063187

バイエル アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン
(番地なし)

D-51368 Leverkusen, Ge
rmany

(72) 発明者 デトレフ・ヨアヒミ

ドイツ47800クレーフェルト・シャイブラ
ーシュトラッセ103

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザーを吸収する低カーボンブラック含有量の成形用組成物

(57) 【要約】

【課題】 レーザーを吸収する低カーボンブラック含有量の成形用組成物。

【解決手段】 本発明は、700から1200nmの波長範囲の少なくとも一部のスペクトル領域においてレーザーを吸収することでレーザー光を透過またはある程度透過する成形部品にレーザー光溶接で溶接可能な天然色および着色した成形用熱可塑性組成物およびこれから加工された成形部品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) レーザー透過性熱可塑性材料を35から99.999重量%、

B) フタロシアニン、ナフタロシアニン、ベリレン、クオテリレン、金属錯体、アゾ染料、アントラキノン、スクエア酸誘導体、インモニウム染料およびポリメチンを包含する群から選択される1種以上のIR吸収性化合物を0.001から0.1重量%、

C) 鉱物質充填材または補強用物質を0から70重量%、

D) 添加剤を0から30重量%、

含んで成っていて組成物全体のカーボンブラック含有量が0.1重量%未満の組成物。

【請求項2】 前記IR吸収性化合物がフタロシアニンまたはナフタロシアニンである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記熱可塑性材料が少なくとも1種のポリアミドまたはポリエステルである請求項1記載の組成物。

【請求項4】 補強用物質または充填材を少なくとも1重量%含んで成る請求項1記載の組成物。

【請求項5】 ガラス繊維を含んで成る請求項1記載の組成物。

【請求項6】 前記熱可塑性材料が少なくとも1種のポリカーボネートまたはポリエステルである請求項1記載の組成物。

【請求項7】 A) レーザー透過性熱可塑性材料を35から99.999重量%、

B) フタロシアニン、ナフタロシアニン、ベリレン、クオテリレン、金属錯体、アゾ染料、アントラキノン、スクエア酸誘導体、インモニウム染料およびポリメチンから成る群から選択される1種以上のIR吸収性化合物を0.001から0.1重量%、

C) 鉱物質充填材または補強用物質を0から70重量%、

D) 添加剤を0から30重量%、含んで成っていて組成物全体のカーボンブラック含有量が0.1重量%未満の成形用組成物。

【請求項8】 A) レーザー透過性熱可塑性材料を35から99.999重量%、

B) フタロシアニン、ナフタロシアニン、ベリレン、クオテリレン、金属錯体、アゾ染料、アントラキノン、スクエア酸誘導体、インモニウム染料およびポリメチンから成る群から選択される1種以上のIR吸収性化合物を0.001から0.1重量%、

C) 鉱物質充填材または補強用物質を0から70重量%、

D) 添加剤を0から30重量%、

含んで成っていて組成物全体のカーボンブラック含有量が0.1重量%未満の成形部品。

【請求項9】 A) レーザー透過性熱可塑性材料を35

から99.999重量%、

B) フタロシアニン、ナフタロシアニン、ベリレン、クオテリレン、金属錯体、アゾ染料、アントラキノン、スクエア酸誘導体、インモニウム染料およびポリメチンから成る群から選択される1種以上のIR吸収性化合物を0.001から0.1重量%、

C) 鉱物質充填材または補強用物質を0から70重量%、

D) 通常の添加剤を0から30重量%、

10 含んで成っていて組成物全体のカーボンブラック含有量が0.1重量%未満である2つ以上の成形部品をレーザー光溶接で溶接させる段階を含んで成る成形部品の製造方法。

【請求項10】 レーザー光溶着で接合させた成形部品であって、少なくとも1つの成形部品が

A) レーザー透過性熱可塑性材料を35から99.999重量%、

B) フタロシアニン、ナフタロシアニン、ベリレン、クオテリレン、金属錯体、アゾ染料、アントラキノン、スクエア酸誘導体、インモニウム染料およびポリメチンから成る群から選択される1種以上のIR吸収性化合物を0.001から0.1重量%、

C) 鉱物質充填材または補強用物質を0から70重量%、

D) 添加剤を0から30重量%、

含んで成っていて組成物全体のカーボンブラック含有量が0.1重量%未満の成形用熱可塑性組成物で構成されている成形部品。

【発明の詳細な説明】

30 【0001】 [発明の分野] 本発明は、少なくとも700から1200nmの波長範囲のスペクトル領域においてレーザーを吸収する天然色および着色した成形用熱可塑性組成物およびそれから加工された成形部品 (molded parts) に関する。本発明は、更に、レーザー光溶接 (laser beam welding) で溶接可能な成形用組成物、ならびにレーザー光透過性もしくは半透過性 (translucent) 成形部品に関する。

40 【0002】 [発明の背景] プラスチック成形部品を溶接する方法はいろいろ存在し、例えばKunststoff 87, (1997)、11、1632-1640を参照のこと。加熱要素溶接 (heated element welding) および振動溶接方法、例えば車の多岐管への使用などにおける安定な溶接接合の為にあらかじめ必要な事項は、実際の接合段階前に接合の相手 (joining partners) が接触ゾーン内で十分に軟化することである。

50 【0003】 溶接相手を一緒に押し付けて生成させるべき溶接接合部の強度を決定する要因は、かける圧力が最適な特定の範囲内にある点にある。この圧力があまりに

も高いと接触ゾーンから溶融物があまりにも多い量で押し出される可能性があることから、この圧力はあまりにも高くあるべきでなく、他方、この圧力があまりにも低いと溶接接合部内に弱い点が生じる可能性があることから、この圧力はあまりにも低くあるべきでない。これは、とりわけ、互いに溶接させる多くの工業部品に関して100%の結合精度(fitting accuracy)を達成され得ないという事実による。十分に高い圧縮力をかけることによって成形部品の半分と半分の接触を溶接接合部全体に亘って達成することは可能であるが、圧力条件が局所的に異なると溶融物が溶接接合部から多様な量で流れ出る可能性があり、それによって強度の強さが局所的に異なる可能性がある。このような問題は、例えばヨーロッパ特許出願公開第0 685 528号に開示されているように、溶融物の粘度を高くして溶融物が接合ゾーンから流れ出す度合を低くすることなどで軽減され得る。

【0004】振動溶接および加熱要素溶接の代替方法としてレーザー光溶接、特にダイオードレーザーを用いた溶接が近年益々普及してきている。プラスチックをレーザー光で溶接する基本的原理は、成形用組成物が光線を吸収することにある。純粋な重合体はレーザー光線をほとんど透過するか或はある程度透過する(translucent)、即ちレーザー光溶接で興味の持たれる700から1200nmの波長範囲のレーザー光をほとんど吸収しない。顔料、充填材、補強用物質および添加剤を用いることにより、レーザー光の吸収、従ってレーザー光の熱への転換を調節することができる。

【0005】レーザー光溶接の基本的原理は文献に記述されており、例えばKunststoffe 87、(1997)3、348-350; Kunststoffe 88、(1998)2、210-212、Kunststoffe 87、(1997)11、1632-1640、Plastverarbeiter 50 (1999)4、18-19およびPlastverarbeiter 46 (1995)9、42-46を参照のこと。

【0006】レーザー光溶接を用いる場合の前提条件は、最初にレーザーが発する光線が使用波長のレーザー光を十分に透過する接合相手を通して後に厚みが数百μmの薄層の状態の2番目の接合相手によって吸収されて熱に転化することにより前記2つの接合相手が接触ゾーンにおいて溶融して最終的に溶接接合で接合することにある。

【0007】非晶質重合体、例えばポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)、ポリ(メタアクリル酸メチル)(PMMA)、ならびに部分結晶性熱可塑性材料、例えばポリアミド、ポリアミド6(PA6)およびポリアミド66(PA66)など、またはポリエステル、例えばポリブチレンテレフタレート(PBT)およ

びポリエチレンテレフタレート(PET)などは、熱可塑性プラスチックの溶接で通常用いられる波長範囲のレーザー(Nd:YAG-Laser:1060nm;高出力のダイオードレーザー:800-1000nm)をほとんど透過するか或はある程度透過する。

【0008】表現「レーザーを透過する(レーザー透過性)」、「レーザーをある程度透過する(レーザー半透過性)」および「レーザーを吸収する(レーザー吸収性)」を本明細書の以下で用いる場合、それらはこの上に述べた波長範囲を指す。しかしながら、充填材または補強用物質を部分結晶性材料と共に用いる場合には、そのような部分結晶性形態が理由でレーザー光が多少とも顕著に散乱し、従って拡散透過が透過率全体の大部分を占める。透過率は拡散透過率が高くなるにつれて低くなり、それゆえ、より正確には、対応する試験片または成形部品はレーザーをある程度透過するとして記述すべきである。本明細書では以降、レーザーをある程度のみ透過する成形用組成物もまたレーザーを透過する成形用組成物として記述する。IRレーザー光を透過する能力の測定を通常は分光光度計および球形光束計(integrating photometer bulb)を用いて実施する。このような測定装置はまた透過する光線の拡散部分も検出する。透過能力を1つの波長で測定するばかりでなく、レーザー光溶接で現在用いられているレーザー波長全体を網羅するスペクトル範囲でも測定する。

【0009】レーザー光透過率は対応する波長の光を吸収する成分が成形用熱可塑性組成物に入っていると悪化する。それらは特にカーボンブラックであるが、また他の染料、顔料または充填材および補強用物質、例えば炭素繊維などである。従って、成形用熱可塑性組成物の成形部品を接合させる目的でレーザー光溶接を工業的に成功裏に用いようとする場合には、レーザー光線を吸収する成形用組成物とレーザー光線を大きく透過する成形用組成物が好適である。

【0010】レーザーを吸収する成形用組成物の場合(例えばガラス繊維で補強されたPA6コンパウンドなどの場合)、カーボンブラックを含有する成形用組成物が用いられている。そのような成形用組成物はまた通常は例えば車の内燃機関における多岐管などでも用いられ、それらの接合は振動溶接または加熱要素溶接などで行われている(Kunststoffe 91、(2001)、7、100-102を参照)。

【0011】光線の吸収が表面の非常に近くで起こると特定の状況下では溶接接合強度が低下するが、カーボンブラックの濃度を低くすることによって恐らくは改良は達成され得る(Kunststoffe 87、(1997)、3、348-350を参照)。

【0012】EP-B 0 751 865にレーザー光溶接方法が記述されており、その方法では、60%を

超える透過率を示す1番目の加工部品を無視出来るほどの透過率を示す2番目の加工部品に溶接している。ハウジングベース(housing base)に染料を1%から2%の量で添加してそれを着色することにより低い透過率を達成し、そしてハウジングカバーでは、恐らくはまた顔料の使用なしに着色剤の濃度を低くすることで低い透過率を達成している。この明細書にはどの顔料または着色剤が適切であるかは記述されていない。

【0013】ドイツ特許出願公開第199 60 10 4号には、どのようにすれば2つ以上の暗色の成形部品をレーザー光溶接で互いに接合させることができるかが記述されている。例えば、レーザー溶接の近IR領域の光を吸収しない着色剤の組み合わせで着色した暗色から黒色の成形部品をレーザー溶接の近IR領域の光を吸収する着色剤(最も簡単なケースではカーボンブラック)を含有する成形部品に溶接している。

【0014】ヨーロッパ特許出願公開第1 029 6 50号には、黄色の着色剤と紫色の着色剤の組み合わせで黒色にしたレーザー透過性成形用ポリエステル組成物をレーザー吸収性成形用ポリエステル組成物とのレーザー光溶接で用いることが記述されている。

【0015】円柱形または同様な断面を有する容器を製造する目的でレーザー光溶接を用いることがドイツ特許出願公開第19 916 786号に記述されている。WO-A 2000/66346にレーザー光溶接をとりわけ合成カーベットの製造で用いることが記述されている一方で、さらなる用途には、ドイツ特許出願公開第44 25 861号に記述されている如き溶接配管(welded tubing)、またはJP-A 11170371に記述されている如きシートまたはフィルム

の接合が含まれる。

【0016】従って、原則として、例えばレーザーを透過する相手としての無着色のガラス繊維補強成形用組成物とレーザーを吸収する相手としてのカーボンブラックで着色された同じ重合体が基になった成形用組成物の組み合わせが2つの成形部品の間に強固な接合部をもたらす可能性のある1つの方法である。

【0017】しかしながら、カーボンブラックで着色された黒色の成形用熱可塑性組成物をレーザー光溶接でレーザーを吸収する相手として用いることは数多くの用途で不可能である。これは、対応する成形部品が特定の透過性または半透過性を示す必要があると言った用途に関係している。サーボ機構用油、ブレーキ液、冷媒など用の容器のような用途の場合、一般に無着色の熱可塑性プラスチック材料が用いられる。しかしながら、無着色の熱可塑性プラスチック材料はレーザーをある程度透過することから、それをレーザー光溶接でレーザーを吸収する溶接相手として用いるのは不可能である。薄い色を付ける時にもまたカーボンブラックを「レーザー吸収剤」として用いるのは一般に不可能である。この場合には成

形部品が全く透過性を示さないか或は半透過性であることが望まれるが、それにも拘らず、接合相手間に色の差ができるだけないか或はあるとしても若干のみであるべきである。

【0018】薄い色の透明な成形用組成物の溶接を色の变化なしに行おうとする場合に提案された1つの解決法がドイツ特許出願公開第19925203号に開示されていて、これには溶接添加剤(welding additive)の使用が開示されており、それがレーザー吸収性物質になるのは例えばそれに電気エネルギーまたは熱エネルギーをかけた時のみであり、その物質は、その後、溶接工程中に当初のレーザー透過性物質に再び転化し得る。前記溶接添加剤は接合ゾーン内に膜、シートまたはワイヤーとして存在させてもよく、或は吸光性(absorbing)接合相手として働かせるべき成形相手の中に均一に分布させてもよい。このような方法は透明な接合相手の無変色溶接を達成する目的を満足させるものではあるが、これは溶接に先立って吸収剤を製造する時に追加的工程段階を設ける必要があることから相対的に複雑でありかつ問題を起し易い。熱可塑性プラスチック材料、例えばPA、PBTまたはPCなどの溶接工程の適用性を立証し得る具体的な実施例は与えられていない。

【0019】いろいろな色に着色された接合相手の組み合わせは特殊なさらなるケースに相当する。この場合もまたレーザー光線を透過する相手とレーザー光線を吸収する相手が必要である。しかしながら、通常の着色剤で着色された熱可塑性プラスチック材料が吸収する可視スペクトルおよびIR領域のスペクトルは一般に一部のスペクトルのみであり、その結果として、それらをレーザー光溶接のレーザーを吸収する接合相手として用いるのは一般に不適切であるか或は適切であるとしても限られた度合のみである。

【0020】工業用熱可塑性プラスチック材料を黒色に着色する目的で最も通常に用いられている着色剤はカーボンブラックであり、この場合、いろいろな方法で製造されたいろいろな粒子サイズ分布もしくは比表面積を有するカーボンブラックが用いられる。ある材料を黒色に着色する場合、カーボンブラックを用いる方が有機もしくは無機着色剤を用いるよりも極めて安価である。

【0021】しかしながら、多くの場合、カーボンブラックまたは無機顔料を用いて工業的熱可塑性プラスチック材料を着色すると、その機械的特性、特にじん性、例えばISO 180 1Uに従ってアイゾッド衝撃じん性として測定されたじん性などが否定的な影響を受ける。そこで、レーザーを吸収する添加剤、特にカーボンブラックの使用を完全または少なくとも実質的に回避することを可能にしかつ暗色から黒色の着色を機械的特性の悪化度を低く保ちながら達成することを可能にするレーザー吸収性添加剤が求められている。

【0022】カーボンブラックは数多くの工業用熱可塑性プラスチック材料、例えばポリアミド6およびポリアミド66などの中でまた核形成剤としても働く、即ちカーボンブラックはポリアミド溶融物中で種晶として働き、結晶化を促進する。結晶化が加速されるとしばしば表面の品質、特に射出成形工程で製造された成形部品の表面品質が悪化する。この理由で、成形用熱可塑性プラスチック組成物ではしばしばカーボンブラックの使用濃度をできるだけ最低量にすることが行われている。

【0023】従って、レーザー光溶接で一緒に溶接させるべき接合相手を制限なしに着色することができると同時にできるだけ最良の表面品質を保持することができれば、これは望ましいことである。

【0024】〔発明の要約〕本発明の1つの目的は、高い表面品質を有する成形部品の製造で用いるに適しているレーザー光処理(laser beam process)でレーザー透過性成形部品に信頼できる様式で接合し得る天然色および着色したレーザー吸収性成形用組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、厚みが5mm以下の層の状態で見視領域のスペクトルを透過もしくはある程度透過し得るレーザー吸収性材料を提供することにある。本発明のさらなる目的は、人の目で見た時に色および表面の品質に関して両方が非常に類似した光学的外観を有する成形部分を提供することにある。

【0025】ここに、赤外領域に強い吸光度を示す化合物の使用、またはこのような化合物と数種の非黒色着色剤(non-black coloring agents)の組み合わせを成形用熱可塑性組成物で用いると、天然色、白色、黒色または他の色の印象を有する成形部品を非常に良好な表面品質を伴って製造することができ、前記成形部品が示すレーザー透過率をこの成形部品がレーザー透過性接合相手と信頼できる様式で溶接し得るように正確に決定した様式で調整することができることを見いだした。

【0026】〔発明の詳細な記述〕従って、本発明は、
A) レーザー透過性熱可塑性材料を35から99.99重量%、好適には45から99.995重量%、
B) フタロシアニン、ナフトロシアニン、ペリレン、クオテリレン(quaterylene)、金属錯体、アゾ染料、アントラキノン、スクエア酸誘導体(squaric acid derivatives)、インモニウム(immonium)染料およびポリメチンを包含する群から選択される1種以上のIR吸収性化合物を0.001から0.1、好適には0.002から0.07、より好適には0.004から0.05重量%、
C) 鉱物質充填材および/または補強用物質を0から70、好適には5から55、より好適には10から40重量%、
D) 通常の添加剤、例えば加工補助物質、核形成剤、安定剤、難燃剤および弾性重合体変性剤(elastom

er modifiers)などを0から30重量%、好適には0.1から20重量%、含有する組成物を提供し、この組成物全体のカーボンブラック含有量は0.1重量%未満、好適には0.05重量%未満、より好適には0.01重量%未満である。

【0027】本発明に従い、レーザーを透過する熱可塑性プラスチック材料の全部が成分Aとして使用可能である。レーザー透過性熱可塑性プラスチック材料は、本発明に従い、層厚が0.4から6mm、好適には0.5から5mm、特に好適には0.6から3.5mmの時に、着色剤の添加なしに、700から1200nmの波長範囲またはこのスペクトル範囲の一部のレーザー透過率が5%を超え、好適には10%を超え、より好適には15%を超えるプラスチック材料を意味すると理解する。本発明に従い、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン(シンジオタクチックポリスチレンを包含)および/またはポリオレフィンおよび/またはそれらの混合物が成分Aとして用いるに適する。

【0028】例えば部分芳香族ポリエステル、例えばポリアルキレンテレフタレートなど、芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ABSグラフト重合体、ポリオレフィン、例えばポリエチレンまたはポリプロピレンなど、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリオキシメチレン、ポリイミド、ポリエーテルおよびポリエーテルケトンなどが基になった重合体または共重合体が成分Aとして用いるに適し、これらは単独またはいろいろな重合体のブレンド物として使用可能である。

【0029】好適にはポリアミドを成分Aとして用いる。本発明に従い、このようなポリアミドはいろいろな方法に従って製造可能であり、かつ幅広く多様な構成ブロックから合成することができ、特殊な用途の場合には、単独または加工助剤物質、安定剤、高分子量の合金相手(alloying partners)、例えば弾性重合体などか或はまた補強用材料、例えば鉱物質充填材またはガラス繊維などと組み合わせて特別に調整された特性組み合わせを有する材料に加工することができる。また、他の重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ABSなどがある比率でブレンドされたブレンド物も適切であり、場合により、1種以上の相溶性向上剤を使用することもできる。ポリアミドに弾性重合体を添加することによりその特性を向上させることも可能であり、例えば補強されたポリアミドが示す衝撃強度に関する特性を向上させることも可能である。可能な組み合わせは多数存在し、それによって、幅広く多様な特性を有する非常に多くの製品を得ることができる。

【0030】ポリアミドの製造では数多くの製造手順が知られるようになってきており、所望最終生成物に応じ、いろいろな構成ブロック単量体、所望の分子量を調

整するいろいろな鎖調節剤、或はまた次に意図する後処理のための反応性基を有する単量体が用いられ得る。

【0031】技術的に関連したポリアミド製造方法は一般に溶融状態の重合により行われる。ラクタムの加水分解重合もまたその文脈の範囲内の重合であると理解する。

【0032】好適なポリアミドは部分結晶性ポリアミドであり、これは、ジアミンとジカルボン酸および/または環員数が少なくとも5のラクタムまたは対応するアミノ酸から製造可能である。

【0033】脂肪族および/または芳香族ジカルボン酸、例えばアジピン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸および2, 4, 4-トリメチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸など、脂肪族および/または芳香族ジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 9-ノナン-ジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、異性体ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルプロパン、ビス-アミノメチルシクロヘキサン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミンなど、アミノ-カルボン酸、例えばアミノカブロン酸および/または対応するラクタムなどが出発製品として用いるに適する。また、上述した単量体の数種のコポリアミドも適切である。

【0034】特にカブロラクタムが好適であり、 ϵ -カブロラクタムが特に好適である。

【0035】また、PA6、PA66および他の脂肪族および/または芳香族ポリアミドおよび/またはコポリアミド（重合体鎖に含まれるポリアミド基1個当たり）にメチレン基が3から11個存在する）が基になったコンバウンドも大部分が適切である。

【0036】また、本発明に従って製造したポリアミドを他のポリアミドおよび/またはさらなる重合体との混合物の状態で用いることも可能である。

【0037】また、部分芳香族ポリエステルも成分Aとして好適に使用可能である。このような部分芳香族ポリエステルは、本発明に従い、ポリアルキレンテレフタレート誘導体を包含する群から選択され、好適にはポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレート、より好適にはポリブチレンテレフタレート、最も好適にはポリブチレンテレフタレートから選択される。

【0038】表現「部分芳香族ポリエステル」は芳香族分子部分に加えてまた脂肪族分子部分も含有する材料を意味すると理解する。

【0039】本発明の文脈の範囲内で、ポリアルキレンテレフタレートは、芳香族ジカルボン酸またはその反応性誘導体、例えばジメチルエステルまたは無水物などと、脂肪族、環状脂肪族または芳香脂肪族ジオールなど

との反応生成物、そしてこのような反応生成物の混合物である。

【0040】好適なポリアルキレンテレフタレートは、Kunststoff-Handbuch, VIII 巻、695頁から840頁、Karl-Hanser Verlag, Munich, 1973に記述されている如き公知方法に従い、テレフタル酸またはその反応性誘導体とC原子数が2から10の脂肪族もしくは環状脂肪族ジオールから製造することができる。

10 【0041】好適なポリアルキレンテレフタレートは、ジカルボン酸と呼ばれるテレフタル酸の残基を少なくとも80モル%、好適には90モル%と、ジオール成分と呼ばれるエチレングリコール残基および/またはプロパンジオール-1, 3および/またはブタンジオール-1, 4残基を少なくとも80モル%、好適には少なくとも90モル%含有するポリアルキレンテレフタレートである。

【0042】好適なポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸エステルに加えて、C原子数が8から14の他の芳香族ジカルボン酸またはC原子数が4から12の脂肪族ジカルボン酸の残基、例えばフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、4, 4'-ジフェニル-ジカルボン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサン-ジ酢酸およびシクロヘキサンジカルボン酸などの残基を20モル%以下の量で含有することができる。

【0043】このような好適なポリアルキレンテレフタレートは、ドイツ特許出願公開第24 07 674号、24 07 776号および27 15 932号に開示されているように、エチレングリコール残基および/またはプロパンジオール-1, 3-グリコール残基および/またはブタンジオール-1, 4-グリコール残基に加えてC原子数が3から12の他の脂肪族ジオールまたはC原子数が6から21の環状脂肪族ジオール、例えばプロパンジオール-1, 3、2-エチルプロパンジオール-1, 3、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール-1, 5、ヘキサジオール-1, 6、シクロヘキサジメタノール-1, 4、3-メチルペンタンジオール-2, 4、2-メチルペンタンジオール-2, 4、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール-1, 3および1, 6, 2-エチルヘキサジオール-1, 3、2, 2-ジエチルプロパンジオール-1, 3、ヘキサジオール-2, 5、1, 4-ジ- β -ヒドロキシエトキシ-ベンゼン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、2, 4-ジヒドロキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルシクロブタン、2, 2-ビス-(3- β -ヒドロキシエトキシフェニル)-プロパンおよび2, 2-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-プロパンなどの残基を20モル%以下の量で含有することができる。

【0044】例えばドイツ特許出願公開第19 00 270号および米国特許第3, 692, 744号などに記述されているように、三価もしくは四価アルコールまたは三塩基性もしくは四塩基性カルボン酸を比較的小さい量で組み込むことによりポリアルキレンテレフタレートを分岐させることも可能である。好適な分岐剤の例にはトリメシン酸、トリメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールが含まれる。

【0045】単にテレフタル酸およびこれの反応性誘導体、例えばそのジアルキルエステルなどとエチレングリコールおよび／またはプロパンジオール-1, 3および／またはブタンジオール-1, 4などから製造されたポリアルキレンテレフタレート、例えばポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートなど、そしてこれらのポリアルキレンテレフタレートの混合物がより好適である。

【0046】また、この上に挙げた酸成分を少なくとも2種類用いそして／またはこの上に挙げたアルコール成分を少なくとも2種類用いて製造されたコポリエステルも好適なポリアルキレンテレフタレートであり、より好適なコポリエステルはポリ-（エチレングリコール／ブタンジオール-1, 4）-テレフタレートである。

【0047】このようなポリアルキレンテレフタレートが示す固有粘度は、各場合とも25℃のフェノール／o-ジクロロベンゼン（1：1の重量部）中で測定して、一般に約0.4から1.5、好適には0.5から1.3である。

【0048】本発明に従って製造されたポリエステルをまた他のポリエステルおよび／またはさらなる重合体と混合して用いることも可能である。

【0049】本発明に従う組成物にまた好適にはポリカーボネートまたはポリカーボネートの混合物を成分A）として含有させることも可能である。

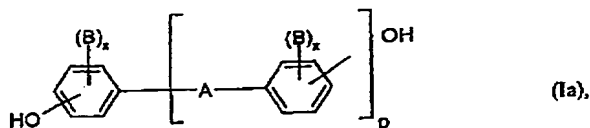
【0050】好適なポリカーボネートは、一般式（I）
HO-Z-OH (I)

【式中、Zは、芳香基を1つ以上含有するC原子数が6から30の二価有機基である】で表されるビスフェノールが基になったホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートである。

【0051】式（Ia）

【0052】

【化1】

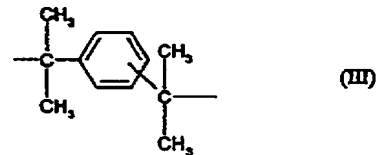
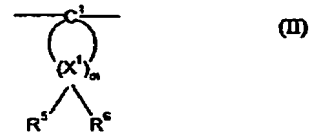


【0053】【式中、Aは、単結合、C₁-C₃-アルキレン、C₂-C₃-アルキリデン、C₃-C₆-シクロアル

キリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-S O₂-、C₃-C₁₂-アリーレン（場合によりヘテロ原子を含有していてもよいさらなる芳香環が縮合していてもよい）、または式（I I）または（I I I）

【0054】

【化2】



【0055】（ここで、Bは、各場合とも、C₁-C₁₂-アルキル、好適にはメチル、またはハロゲン、好適には塩素および／または臭素を表し、xは、各場合とも互いに独立して、0、1または2であり、pは、1または0であり、そしてR¹およびR²は、各X¹に関して個別に選択可能であり、互いに独立して、水素またはC₁-C₆-アルキル、好適には水素、メチルまたはエチルを表し、X¹は、炭素であり、そしてmは、4から7の整数、好適には4または5の整数であるが、但し少なくとも1個の原子X¹上のR¹とR²が同時にアルキルであることを条件とする）で表される基を表す】で表されるビスフェノールが好適である。

【0056】一般式（I）に従うビスフェノールの例には下記の群に属するビスフェノールが含まれる：ジヒドロキシジフェニル類、ビス（ヒドロキシフェニル）アルカン類、ビス（ヒドロキシフェニル）シクロアルカン類、インダンビスフェノール類、ビス（ヒドロキシフェニル）スルフィド類、ビス（ヒドロキシフェニル）エーテル類、ビス（ヒドロキシフェニル）ケトン類、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホン類、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホキサイド類およびα, α'-ビス（ヒドロキシフェニル）ジイソプロピルベンゼン類。

【0057】また、上述したビスフェノールの芳香環に例えばアルキル化またはハロゲン化することにより入手可能な前記ビスフェノールの誘導体も一般式（I）に従うビスフェノールの例である。

【0058】一般式（I）に従うビスフェノールの例には下記の化合物が含まれる：ヒドロキノ、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-スルフィド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-スルホン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-メタン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-スル

ホン、1, 1-ビス- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -p/m-ジイソプロピルベンゼン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -シクロヘキサン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -シクロヘキサン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス- (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) -プロパン、2, 2-ビス- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロパン、2, 2-ビス- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロパン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -プロパン (即ちビスフェノールA)、2, 2-ビス- (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) -プロパン、2, 2-ビス- (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) -プロパン、2, 4-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -2-メチルブタン、2, 4-ビス- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -2-メチルブタン、 α , α' -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -o-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -m-ジイソプロピルベンゼン (即ちビスフェノールM)、 α , α' -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -p-ジイソプロピルベンゼンおよびインダンビスフェノール。

【0059】より好適なポリカーボネートは、ビスフェノールAが基になったホモポリカーボネート、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンが基になったホモポリカーボネート、そして2種類の単量体であるビスフェノールAと1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンが基になったコポリカーボネートである。

【0060】前記一般式(1)に従うビスフェノール類は、公知方法を用いて、例えば対応するフェノールとケトンから製造可能である。

【0061】上述したビスフェノール類およびそれらの製造方法は、例えばH. Schnellの専攻論文「Chemistry and Physics of Polycarbonates」、Polymer Reviews、9巻、77-98頁、Interscience Publishers、ニューヨーク、ロンドン、シドニー、1964、そして米国特許第3, 028, 635号、3, 062, 781号、2, 999, 835号、3, 148, 172号、2, 991, 273号、3, 271, 367号、4, 982, 014号、

2, 999, 846号、ドイツ特許出願公開第1 570 703号、ドイツ特許出願公開第2 036 052号、ドイツ特許出願公開第2 211 956号、ドイツ特許出願公開第3 832 396号およびフランス特許出願公開第1 561 518号ばかりでなく日本の出願番号62039/1986、62040/1986および105550/1986に記述されている例えば米国特許第4, 982, 014号に1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンおよびその製造が記述されている。

【0062】インダンビスフェノール類およびその製造が例えば米国特許第3, 288, 864号、JP-A 60 035 150および米国特許第4, 334, 106号に記述されている。インダンビスフェノール類は、例えば、フリーデルクラフト触媒の存在下の有機溶媒中でイソプロベニルフェノールもしくはその誘導体またはイソプロベニルフェノールもしくはその誘導体の二量体から製造可能である。

【0063】ポリカーボネートの製造は公知方法を用いて実施可能である。適切なポリカーボネート製造方法には、例えば界面重合方法に従ってビスフェノールとホスゲンから製造する方法、または均一相方法に従ってビスフェノールとホスゲンから製造する方法 (いわゆるビリジン方法)、または溶融エステル交換方法に従ってビスフェノールと炭酸エステルから製造する方法が含まれる。このような製造方法は、例えばH. Schnell、「Chemistry and Physics of Polycarbonates」、Polymer Reviews、9巻、31-76頁、Interscience Publishers、ニューヨーク、ロンドン、シドニー、1964に記述されている。上述した製造方法はまたEncyclopedia of Polymer Science and Engineering、11巻、第2版、1988、648から718頁のD. Freitag、U. Grigo、P. R. Muller、H. Nouvertne、「Polycarbonates」、そしてBecker、Braun、Kunststoff-Handbuch、3/1巻、Polycarbonates、Polyacetale、Polyester、Celluloseester、Carl Hanser Verlag、Munich、Vienna 1992、117から299頁のU. Grigo、K. KircherおよびP. R. Muller「Polycarbonates」、そしてJournal of Polymer Science、Polymer Chemistry Edition、19巻、75-90 (1980) の中のD. C. Prevorsek、B. T. DebonaおよびY. Kesten、Corporate Research Center、Allied Che

mical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, 「Synthesis of Poly(Ester Carbonate) Copolymers」に記述されている。

【0064】溶融エステル交換方法は特にH. Schnell, 「Chemistry and Physics of Polycarbonates」, Polymer Reviews, 9巻, 44-51頁, Interscience Publishers, ニューヨーク, ロンドン, シドニー, 1964, ならびにドイツ特許出願公開第1 031 512号および米国特許第3, 022, 272号, 米国特許第5, 340, 905号および米国特許第5, 399, 659号に記述されている。

【0065】ポリカーボネートの製造においては、不純物がほんのわずかしかな含有しない原料および補助物質を用いるのが好適である。特に、溶融エステル交換方法に従う製造では、用いるビスフェノールおよび炭酸誘導体はできるだけアルカリ金属イオンもアルカリ土類金属イオンも含有しないようにすべきである。そのような高純度の原料は例えば炭酸誘導体、例えば炭酸エステルなどおよびビスフェノールを再結晶化、洗浄または蒸留することにより入手可能である。

【0066】本発明に従う適切なポリカーボネートが示す重量平均分子量(M_w)は好適には10, 000から200, 000 g/molであり、これは例えば超遠心分離または光散乱測定などで測定可能である。これらが示す重量平均分子量は特に好適には12, 000から80, 000 g/mol、最も特に好適には20, 000から35, 000 g/molである。

【0067】本発明に従うポリカーボネートが示す平均分子量の調整は公知様式で行なうことができ、例えば連鎖停止剤を適切な量で添加することにより調整することができる。このような連鎖停止剤は個別にまたはいろいろな連鎖停止剤の混合物として使用可能である。

【0068】適切な連鎖停止剤はモノフェノール類、ならびにモノカルボン酸である。適切なモノフェノール類は、例えばフェノール、p-クロロフェノール、p-tert-ブチルフェノール、クミルフェノールまたは2, 4, 6-トリブromoフェノール、ならびに長鎖アルキルフェノール、例えば4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-フェノール、またはアルキル置換基中にC原子を全部で8から20個有するモノアルキルフェノールおよび/またはジアルキルフェノール、例えば3, 5-ジ-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-ドデシルフェノール、2-(3, 5-ジメチルヘブチル)-フェノールまたは4-(3, 5-ジメチルヘブチル)-フェノールなどである。適切なモノカルボン酸は安息香酸、アルキル安息香酸およびハロゲン置換

安息香酸である。

【0069】好適な連鎖停止剤はフェノール、p-tert-ブチルフェノール、4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-フェノールおよびクミルフェノールである。

【0070】このような連鎖停止剤の量は好適には各場合に用いるビスフェノールの総量を基準にして0.25から10モル%の範囲である。

【0071】本発明に従う適切なポリカーボネートは公知様式で分岐させることができ、より具体的には、好適には三官能または三官能以上の分岐剤を組み込むことにより分岐させることができる。適切な分岐剤は、例えばフェノール基を3個以上有する分岐剤、またはカルボン酸基を3個以上有する分岐剤である。

【0072】適切な分岐剤は、例えばフロログルシノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘブテン-2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘブタン、1, 3, 5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1, 1, 1-トリス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、2, 2-ビス-[4, 4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]プロパン、2, 4-ビス-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)フェノール、2, 6-ビス-(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、ヘキサ-(4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)フェニル)テレフタル酸エステル、テトラ-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラ-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)フェノキシメタンおよび1, 4-ビス(4', 4"-ジヒドロキストリフェニル)メチルベンゼン、ならびに2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアヌール酸クロライド、3, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2, 3-ジヒドロインドール、トリメシン酸トリクロライドおよび α , α' , α'' -トリス-(4-ヒドロキシフェノール)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンである。

【0073】好適な分岐剤は1, 1, 1-トリス-(4-ヒドロキシフェニル)エタンおよび3, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2, 3-ジヒドロインドールである。

【0074】場合により用いることができる分岐剤の量は使用するビスフェノールのモルを基準にして好適には0.05モル%から2モル%である。

【0075】ポリカーボネートの製造を例えば相界面方法に従って行う場合には、分岐剤はビスフェノールおよび連鎖停止剤と共に水性アルカリ相に添加するか、或は有機溶媒に溶解させてカルボン酸誘導体と共に添加する

ことができる。エステル交換方法の場合には、分岐剤は好適にはジヒドロキシ芳香族化合物またはビスフェノールと共に計量添加する。

【0076】熔融エステル交換方法に従ってポリカーボネートを製造する時に好適に用いられる触媒は、文献で公知のアンモニウム塩およびホスホニウム塩である（例えば米国特許第3,442,864号、特開14742/72、米国特許第5,399,659号およびドイツ特許出願公開第19 539 290号を参照）。

【0077】また、コポリカーボネートを用いることも可能である。本発明の文脈の範囲内のコポリカーボネートには、ポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体が含まれ、その重量平均分子量 (M_w) は好適には10,000から200,000g/mol、より好適には20,000から80,000g/molである（前以て光散乱測定または超遠心分離測定による校正した後にゲルクロマトグラフィーにより測定）。前記ポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体に含まれる芳香族カーボネート構造単位の含有量は好適には75から97.5重量%、より好適には85から97重量%である。このポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体に含まれるポリジオルガノシロキサン構造単位の含有量は好適には25から2.5重量%、より好適には15から3重量%である。このポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体の製造は、例えば α 、 ω -ビスヒドロキシアリールオキシ末端基を有する平均重合度 P_n が好適には5から100、特に好適には20から80のポリジオルガノシロキサンから出発して実施可能である。

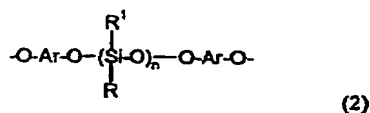
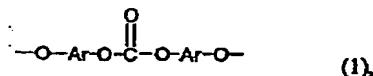
【0078】このようなポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体は、また、ポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体と通常の熱可塑性ポリカーボネート（ポリシロキサンを含まない）の混合物を含んで成ることができ、この混合物に含まれるポリジオルガノシロキサン構造単位の総含有量は好適には2.5から25重量%である。

【0079】そのようなポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体は、重合体鎖内に、一方では芳香族カーボネート構造単位(1)を含有し、他

方では、アリールオキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサン(2)を含有する：

【0080】

【化3】



【0081】ここで、Arは、同一もしくは異なる二官能芳香族残基であり、そしてRおよびR'は、同一もしくは異なり、線状アルキル、分岐アルキル、アルケニル、ハロゲン置換線状アルキル、ハロゲン置換分岐アルキル、アリールまたはハロゲン置換アリール、好適にはメチルを表し、そしてnは、好適には5から100、特に好適には20から80の平均重合度を表す。

【0082】上記式(2)中のアルキルは好適には C_1 - C_{20} -アルキルを表す一方で、上記式(2)中のアルケニルは好適には C_2 - C_6 -アルケニルを表し、上記式(2)中のアリールは好適には C_6 - C_{14} -アリールを表す。上記式中のハロゲン置換は塩素、臭素またはフッ素で部分的にまたは完全に置換されていることを表す。

【0083】アルキル、アルケニル、アリール、ハロゲン置換アルキルおよびハロゲン置換アリールの例は、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、t-ブチル、ビニル、フェニル、ナフチル、クロロメチル、パーフルオロブチル、パーフルオロオクチルおよびクロロフェニルである。

【0084】そのようなポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体およびそれらの製造は例えば米国特許第3,189,662号、3,821,325号および3,832,419号などに記述されている。

【0085】好適なポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体の製造は、例えば2相界面方法（例えばH. Schnell, 「Chemistry and Physics of Polycarbonates」, Polymer Reviews, 9巻, 31-76頁, Interscience Publishers, ニューヨーク、ロンドン、シドニー、1964に記述されている如き）に従い、例えば α 、 ω -ビスヒドロキシアリールオキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサンと他のビスフェノールを場合により分岐剤を通常量で共に用いて反応させることにより実施可能である。 α 、 ω -ビスヒドロキシアリールオキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサンを前記合成で遊離体として用いることおよびそれらの製造は例えば米国特許第3,419,634号などに記述されている。

【0086】通常の添加剤、例えば離型剤などを熔融状態のポリカーボネートと混合することもでき、或は表面に塗布することもできる。この使用するポリカーボネートは本発明に従う成形用組成物に含める他の成分と共に

コンパウンドにする前に、好適には既に離型剤を含有している。

【0087】成分Aとしてまた数種の熱可塑性プラスチック材料の混合物、好適には例えばポリエステルとポリカーボネートの混合物、特に好適にはPBTとPCの混合物、ならびにPETとPCの混合物を用いることも可能である。

【0088】本発明に従う組成物は、IRを吸収する少なくとも1種の成分、好適にはカーボンブラックとは異なる成分を成分B)として含有する。本発明に従い、近赤外領域(NIR-700から1200nmの波長範囲の光)、NIR範囲の少なくとも一部の範囲に非常に強い吸収を示すが可視スペクトルには吸収を示さないか或は吸収を示すとしても僅かのみでありかつ関連重合体および場合により用いる添加剤および補強用物質と相溶しかつまたコンパウンド化(compounding)、加工、例えば射出成形、押出し加工および溶接などに充分な熱安定性を示す化学化合物がIR吸収性成分として用いるに適する。適切なIR吸収性化合物は、例えば

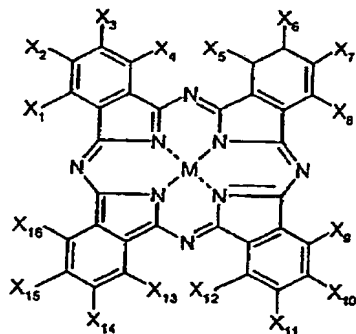
M. Matsuoka, Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press, ニューヨーク、1990の中に示されている物質の種類に従って記述される。好適に適切な化合物は、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ペリレン、クオテリレン、金属錯体、アゾ染料、アントラキノ、スクエア酸誘導体、インモニウム染料、ならびにポリメチンを包含する物質の種類に属する化合物である。これらの中でフタロシアニンおよびナフタロシアニンが最も特別に適切である。

【0089】特に適切なNIR染料は熱安定性を考慮してフタロシアニンおよびナフタロシアニンである。熱可塑性プラスチック材料中で向上した溶解性を示すことを考慮して、かさ高い側基を有するフタロシアニンおよびナフタロシアニンが好適である。

【0090】フタロシアニンとして、一般式(I)

【0091】

【化4】



(I)

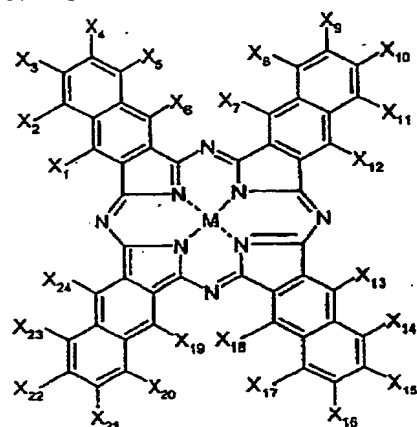
【0092】〔式中、Mは、任意の金属中心または水素、好適にはVO、Cu、Al、Zn、Ni、HH、SiR₂、AlR、Mg、Fe、GaR、MnR、Sn

R、Na₂、Li₂、TiO、特に好適にはVOまたはCuである〕で表される化合物が特に適切である。これに関連して、Rは、脂肪族または芳香族基、またアルコキシまたはアリールオキシを表す。X₁-X₁₆は、H、ハロゲン、脂肪族もしくは芳香族基、ならびに、アルコキシおよび/またはアリールオキシまたは-S-アルキルおよび/または-S-アリールもしくはNHアルキルおよび/またはNH-アリールもしくはNアルキル、および/またはNHCOアルキルおよび/またはNHCOアリールを表す。かさ高い基、例えばt-ブチル、フェノキシまたはフェニルなどが好適である。本発明に従い、X₁-X₁₆はまた好適には特にフッ素および/または塩素を置換基として含むことができる。

【0093】特に、式II

【0094】

【化5】



(II)

【0095】〔式中、Mは、任意の金属中心または水素、好適にはVO、Cu、Al、Zn、Ni、HH、SiR₂、AlR、Mg、Fe、GaR、MnR、SnR、Na₂、Li₂、TiO、特に好適にはVOまたはCuである〕で表される化合物がナフタロシアニンとして用いるに適する。これに関連して、Rは、脂肪族または芳香族基、及びアルコキシまたはアリールオキシを表す。X₁-X₂₄は、H、ハロゲン、脂肪族もしくは芳香族基、ならびにアルコキシおよび/またはアリールオキシまたは-S-アルキルおよび/または-S-アリールもしくはNHアルキルおよび/またはNH-アリールもしくはNアルキル、および/またはNHCOアルキルおよび/またはNHCOアリールを表す。かさ高い基、例えばt-ブチル、フェノキシまたはフェニルなどが好適である。本発明に従い、X₁-X₂₄はまた好適には特にフッ素および/または塩素を置換基として含むことができる。

【0096】また、いろいろなNIR吸収剤の混合物も適切である。

【0097】本発明に従う組成物は、繊維状もしくは粒子状の充填材もしくは補強用物質または異なる2種以上の充填材および／または補強用物質の混合物を成分C)として含有することができる。

【0098】ガラス繊維、ガラス球、ガラス布、ガラスマット、ホイスカ、アラミド繊維、チタン酸カリウム繊維、天然繊維、非晶質ケイ酸、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、長石、マイカ、ケイ酸塩、石英、タルク、カオリン、珪灰石など（これらにまた表面処理することができる）を繊維状もしくは粒状充填材および補強用物質として本発明に従う成形用組成物に加える。好適な補強用物質は市販のガラス繊維およびガラス球であり、ガラス繊維が最も好適である。

【0099】本発明のガラス繊維は、繊維直径が一般に7から18 μm 、好適には9から15 μm のガラス繊維をエンドレスな繊維としてか或はガラス繊維の細断もしくは粉砕品として添加することができ、これに関連して、そのような繊維に適切なサイジング系(sizing system)および接着剤もしくは接着剤系、例えばシランが基になった系などを与えることができる。

【0100】本発明のガラス球は、一般に10から150 μm 、好適には10から30 μm の球直径を有し、これに例えばシランが基になった接着剤系を与えることもできる。

【0101】また、針状の鉱物質充填材も適切である。本発明の範囲内で針状鉱物質充填材は非常に明確な針の形状の構造を有する鉱物質充填材を意味すると理解する。珪灰石を例として挙げることができる。この鉱物のL/D（長さ/直径）比は好適には8:1から35:1、好ましくは8:1から20:1である。このような鉱物質充填材は場合により表面処理することができる。

【0102】このような充填材の添加は、単量体を重合させて成分A)の熱可塑性プラスチック材料を生成させる前、生成させている間または生成させた後に実施可能である。本発明に従って充填材の添加を重合後に行う場合には、これを好適には押出し加工機に入っている重合体溶解物に添加することにより行う。本発明に従って充填材の添加を重合前または重合中に行う場合には、重合を1から50重量%の水または他の溶媒の存在下で実施する段階を含むことができる。

【0103】このような充填材を添加する時、これらが本成形用組成物中で最終的に達成する粒子サイズを有する粒子として既に存在することができる。別法として、このような充填材を前駆体の形態で添加して、本成形用組成物中で最終的に存在させる粒子をその添加および／または取り込み過程に生成させることも可能である。

【0104】本発明に従う組成物は、更に、添加剤、例えば難燃剤、安定剤、顔料、加工助剤、例えば滑剤、核形成剤、ゴム弾性重合体（またはしばしば衝撃改良剤とも

呼ばれる）、弾性重合体またはゴム、例えばゴムまたはポリオレフィンなどを、成分D)として含有することができる。

【0105】難燃剤としては、市販の有機化合物もしくはハロゲン置換化合物が適切であり、それらを相乗剤または市販の有機窒素化合物もしくは有機／無機燐化合物もしくは赤燐と共に用いることができる。また、難燃添加剤、例えば水酸化マグネシウムまたは含水Ca-Mg炭酸塩なども使用可能であり、例えばドイツ特許出願公開第4 236 122号を参照のこと。ハロゲン含有化合物、特に臭素置換および塩素置換化合物として下記を例として挙げることができる：エチレン-1, 2-ビステトラブロモフタルイミド、エポキシ化テトラブロモビスフェノールA樹脂、テトラブロモビスフェノールAのオリゴカーボネート、テトラクロロビスフェノールAのオリゴカーボネート、ペンタブロモポリアクリレートおよび臭素置換ポリスチレン。有機燐化合物として、W O-A 98/17720に従う燐化合物、例えばトリフェニルホスフェート(TPP)、レゾルシノール-ビス-（ジフェニルホスフェート）含有オリゴマー(RDP)、ならびにビスフェノールA-ビス-ジフェニルホスフェート含有オリゴマー(BDP)、メラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェートおよびそれらの混合物が適切である。適切な窒素化合物は特にメラミンおよびメラミンのシアヌレートである。相乗剤として、例えばアンチモン化合物、特に三酸化アンチモンおよび五酸化アンチモン、亜鉛化合物、錫化合物、例えば錫の錫酸塩およびホウ酸塩または鉄の酸化物などが適切である。また、炭素形成剤(carbon-forming agents)およびテトラフルオロエチレンの重合体を添加することも可能である。

【0106】本発明に従う成形用組成物は通常の添加剤、例えば熱分解に対する作用剤、熱架橋に対する作用剤、紫外線による損傷に対する作用剤、可塑剤、滑剤および離型剤、核形成剤、帯電防止剤および恐らくはさらなる安定剤などを含有することができる。

【0107】本発明に従う成形用組成物は、個々の成分を公知様式で混合しそして通常の装置、例えば内部ニーダー、押出し加工機または二軸押出し加工機などを用いて前記成分を200℃から380℃、一般に250℃から350℃の範囲の温度で溶解コンバウンド化または溶解押出し加工することにより製造する。この溶解コンバウンド化または溶解押出し加工段階中にさらなる添加剤、例えば補強用物質、安定剤、滑剤および離型剤、核形成剤および他の添加剤などを添加することができる。

【0108】酸化抑制剤および熱安定剤の例には、立体障害フェノールおよび／またはホスファイト、ヒドロキノン、芳香族第二級アミン、例えばジフェニルアミンなど、これらの群のいろいろな置換員およびそれらの

混合物が含まれ、これらの濃度は本成形用熱可塑性組成物の重量を基準にして1重量%以下である。

【0109】挙げることができる紫外線安定剤の例は置換レゾルシノール、サリチル酸エステル、ベンゾトリアゾールおよびベンゾフェノンであり、これらの使用量は一般に本成形用組成物を基準にして2重量%以下である。

【0110】無機顔料、例えば二酸化チタン、ウルトラマリンブルー、鉄酸化物など、更に有機顔料、例えばフタロシアニン、キナクリドン、ベリレン、ならびに染料、例えばNigrosinおよびアントラキノン、ならびに他の着色剤を添加することもでき、これに関連して、そのような着色剤は好適には本成形用組成物の機械的特性があまりにもひどい影響を受けないような量で用いることが好ましい。

【0111】部分結晶性熱可塑性プラスチック材料、例えばポリアミド6またはPBTなどの場合には、例えばフェニルホスフィン酸ナトリウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素ならびに好適にはタルクなどを核形成剤として用いることができる。

【0112】滑剤および離型剤は好適にはエステルワックス、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル(PETS)、長鎖脂肪酸(例えばステアリン酸またはべヘン酸)、それらの塩(例えばステアリン酸CaもしくはZn)、ならびにアミド誘導体(例えばエチレンビスステアリルアミド)またはモンタンワックスおよびまた低分子量のポリエチレンおよび/またはポリプロピレンワックスであり、これらの使用量を通常は1重量%以下である。

【0113】可塑剤の例として、フタル酸のジオクチルエステル、フタル酸のジベンジルエステル、フタル酸のブチルベンジルエステル、炭化水素油およびN-(n-ブチル)-ベンゼンスルホンアミドを挙げることができる。

【0114】特に、ゴム弾性重合体(またはしばしば衝撃改質剤、弾性重合体またはゴムとも呼ばれる)を追加的に用いるのが好適である。

【0115】前記は一般に好適には少なくとも2種類の下記単量体から作られた共重合体である: エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブテン、イソプレン、クロロブレン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、そしてアルコール成分のC原子数が1から18のアクリル酸エステルおよび/またはメタアクリル酸エステル。

【0116】そのような重合体は例えばHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 14/1巻(Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961)、392から406頁そしてC. B. Bucknallの専攻論文「Toughened Plasti

cs」(Applied Science Publishers, ロンドン, 1977)に記述されている。

【0117】また、いろいろな種類のゴムの混合物も明らかに使用可能である。

【0118】有機ならびに無機顔料および/または染料が本発明に従うIR吸収性化合物として用いるに適する。場合により、カーボンブラックを非常に少ない量、例えば全組成物を基準にして<0.1重量%、好適には<0.01重量%の量で顔料混合物の1成分にすることも可能である。このような顔料/染料および/またはカーボンブラックをまた場合によりバッチ形態(batch form)で用いることも可能である。

【0119】無機顔料の例には、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、塩基性炭酸鉛、塩基性硫酸鉛またはケイ酸鉛、リソボン、二酸化チタン(アナターゼ、ルチル)、酸化亜鉛、硫化亜鉛、金属の酸化物、例えばベルリンブルー、クロム酸鉛、スルホクロム酸鉛、チタン酸クロム-アンチモン、酸化クロム、酸化鉄、コバルトブルー、コバルト-クロムブルー、コバルト-ニッケルグレー、マンガンブルー、マンガンバイオレット、モリブデン酸塩オレンジ、モリブデン酸塩レッド、チタン酸ニッケル-アンチモン、ウルトラマリンブルーならびに、金属の硫化物、例えば三硫化アンチモン、硫化カドミウム、スルホセレン化カドミウム、ケイ酸ジルコニウム、ジルコニウム-バナジウムブルーおよびジルコニウムブラセオジムイエローが含まれる。

【0120】有機顔料の例には、アントラキノン、アゾ、アゾメチン、ベンズアントロン、キナクリドン、キノフタロン、ジオキサジン、フラバントロン、インダントロン、イソインドリン、イソインドリノン、メチン、ベリノン、ベリレン、フタロシアニン、ピラントロン、ピロロピロールおよびチオインジゴ顔料、ならびに、例えばアゾ、アゾメチンもしくはメチン染料の金属錯体、またはアゾ化合物の金属塩が含まれる。

【0121】重合体に可溶な適切な染料には、例えば分散染料、例えばアントラキノンシリーズの分散染料、例えばアルキルアミノ、アミノ、アリールアミノ、シクロヘキシルアミノ、ヒドロキシー、ヒドロキシアミノもしくはフェニルメルカプトアントラキノン類、ならびに、アゾ染料の金属錯体、好適にはモノアゾ染料の1:2-クロムもしくはコバルト錯体、ならびに、蛍光染料、例えばベンズチアゾール、クマリン、オキサリンまたはチアジンシリーズの蛍光染料が含まれる。

【0122】このような重合体可溶染料をまた充填材および/または顔料、好適には無機顔料、例えば二酸化チタンなどと組み合わせて用いることも可能である。

【0123】本発明に従い、顔料および/または重合体に可溶な染料を用いることができる。この用いる染料または顔料は本発明に従って用いる熱可塑性重合体と相溶すべきでありかつこれらの機械的特性にも他の特性にも

10

20

30

40

50

悪影響を与えるべきでない。

【0124】適切な顔料用添加剤には、例えばC原子数が少なくとも12の脂肪酸、例えばベヘン酸またはステアリン酸など、それらのアミド、塩またはエステル、例えばステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛またはベヘン酸マグネシウム、ならびに、第四級アンモニウム化合物、例えばトリー(C₁-C₄)-アルキルベンジルアンモニウム塩など、ワックス、例えばポリエチレンワックスなど、樹脂酸、例えばアビエチン酸、コロフォニー(colophony) 10 石鹼、コロフォニーの水添品もしくは二量体、C₁₂-C₁₈パラフィンジスルホン酸またはアルキルフェノールなどが含まれる。

【0125】本発明に従い、ピラゾロン、ペリノンおよびアントラキノン型の染料、そして更にメチン、アゾおよびクマリン型の染料が好適である。

【0126】また、金属含有顔料、例えば無機顔料、そしてアゾ、アゾメチンまたはメチン染料の金属錯体、アゾメチン、キナクリドン、ジオキサジン、イソインドリン、イソインドリノン、ペリレン、フタロシアニン、ピロロピロールおよびチオインジゴ着色剤およびバナジン酸ビスマスなども好適である。

【0127】本発明は、また、

- 本発明に従う成形用熱可塑性組成物から製造可能な成形部品、
- 本発明に従う成形用組成物をレーザー光溶接で他の成形部品に接合させる成形部品の製造での使用、
- レーザー光溶接で接合して少なくとも一部が本発明に従う成形用組成物で構成されている成形部品組み立て物、

も提供する。

【0128】

【実施例】平均的な粘度を有するPA6 [バイエル社(Bayer AG)の商品であるDurethan B30F] を30%のガラス繊維(バイエル社の商品であるCS 7928) およびIR吸収性化合物(場合に

よりさらなるIR吸収性化合物と組み合わせてもよい)と物理的に混合した後、場合によりガラス繊維を添加して、二軸押出し加工機(Werner & PfleidererのZSK 32タイプ)を260-300℃のバルク温度(bulk temperatures)で用いてコンバウンド化することにより、均一に着色した。

【0129】低い粘度を有するPBT [バイエル社の商品であるPocan B 1300]をIR吸収性化合物(場合によりさらなる着色剤と組み合わせてもよい)と物理的に混合した後、二軸押出し加工機(Werner & PfleidererのZSK 32タイプ)を235-270℃の組成物温度でコンバウンド化することにより均一に着色した。

【0130】次に、その溶融物を紡糸し、水浴に通した後、粒状にした。

【0131】補強剤を含有しないPA6 (バイエル社の商品であるDurethan B31SK 9000/0)をレーザー透過性接合相手としてポリアミド試験で用いた。厚みが1.6mmのASTMロッドを用いた。

【0132】PBTの場合、補強剤を含有しないPBT (バイエル社の商品であるPocan 1305)を用いた。この場合には厚みが0.8mmおよび1.0mmのASTMロッドを用いた。

【0133】得られた粒子をArburg 320-210-500型の射出成形機を通常の組成物成形条件(組成物温度が250-290℃で工具の温度が70-90℃)下で用いていろいろな厚み(厚み0.8、1.0、1.6mm、3.2mm、長さ:127mm、幅:12.7mm)のASTMロッドに加工し、レーザー透過測定および溶接試験を行った。

【0134】本発明に従う成形用組成物および比較材料の組成および特性の例を表1から4に示す。

【0135】

【表1】

表1:PAを用いて生成させた成形用組成物の組成

		実施例1	実施例2	比較 実施例1	実施例3	実施例4	比較 実施例2	比較 実施例3
PA6, 添加剤 ¹⁾	[%]	69.98	69.99	70	69.98	69.98	100	69.8
カーボンブラック	[%]							0.2
ガラス繊維 Bayer CS 7928	[%]	30	30	30	30	30		30
Pro-Jet 860 NP ²⁾	[%]	0.02	0.01	0.00				
Pro-Jet 830 NP ²⁾	[%]				0.02			
Excolor 803 K ³⁾	[%]					0.02		

¹⁾ 通常量で一定温度(0.01-0.5%)の添加剤: 核形成剤(ミクロル), 熱安定剤(CuI/KBr), 離型剤(モンタンエステルワックス)

²⁾ AVECIAの商品

³⁾ Ultrasorb Chemikalien GmbH(Nippon Shokubaiの子会社)の商品

【0136】

* * 【表2】

表2: PBTを用いて生成させた成形用組成物の組成

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較実施例4
PBT, 添加剤 ¹⁾	[%]	99.995	99.99	99.98	99.96	99.995	99.99	99.98	99.96	100.00
Pro-Jet 860 NP ²⁾	[%]	-	-	-	-	0.005	0.01	0.02	0.04	-
Excolor 803 K ³⁾	[%]	0.005	0.01	0.02	0.04					

¹⁾ 通常量で一定温度(0.01-0.5%)の添加剤: 核形成剤(ミクロル), 熱安定剤(CuI/KBr), 離型剤(モンタンエステルワックス)

²⁾ AVECIAの商品

³⁾ Ultrasorb Chemikalien GmbH(Nippon Shokubaiの子会社)の商品

【0137】レーザー透過測定の実施および結果の記述
IRレーザー吸収性材料およびIRレーザー透過性材料から加工したASTM試験ロッドを分光光度計と球形光束計で構成されている透過率測定装置(これは直接透過する光ならびに散乱する光をも検出する)を用いて測定した。IRレーザー吸収試験では、試験片の厚みを3.

2mmにした時、800から1200nmの範囲のNIRスペクトル範囲の少なくとも一部の領域で<15%の測定値を得たが、IRレーザー透過性材料が示した透過率レベルは典型的に20-70%である。

【0138】

【表3】

表3: PAに関する透過率測定の結果*

波長[nm]	試験片の厚み[mm]	実施例1	実施例2	比較実施例1	実施例3	実施例4	比較実施例2	比較実施例3
400	0.8	21.79	28.59	48.02	0	12.41	55.84	0
500	0.8	40.68	49.87	60.64	0	28.3	66.18	0
600	0.8	49.48	58.37	68.65	0	29.88	70.68	0
700	0.8	42.57	55.08	70.14	0.84	26.88	74.40	0
800	0.8	23.00	40.53	72.68	24.08	22.49	77.08	0
900	0.8	41.01	57.91	74.88	63.34	23.91	78.25	0
1000	0.8	87.41	73.22	78.13	71.47	32.1	79.98	0
1100	0.8	74.84	77.42	77.41	75.98	43.51	81.18	0
1200	0.8	70.53	71.91	71.29	70.44	49.95	72.88	0
400	3.2	0.11	0.51	9.00	0	0	18.58	0
500	3.2	1.53	4.00	19.91	0	0.21	26.18	0
600	3.2	3.80	8.12	24.16	0	0.44	28.07	0
700	3.2	2.10	6.13	26.33	0	0.33	30.23	0
800	3.2	0.18	1.72	28.28	0.23	0.18	32.43	0
900	3.2	1.42	7.11	30.01	8.44	0.08	33.50	0
1000	3.2	17.64	24.50	32.43	23.77	0.6	36.32	0
1100	3.2	28.57	35.48	35.27	31.65	2.43	38.87	0
1200	3.2	22.79	24.23	24.60	23.58	4.76	22.29	0

*全透過率[%], PE5M900測定装置, 0° / 拡散, 基準空気T=100%, ある場合には減衰器(attenuator)を用いて測定

【0139】

* * 【表4】

表4: PBTに関する透過率測定の結果*

波長[nm]	試験片の厚み[mm]	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較実施例4
400	0.8	2.11	0.76	0.18	0.0	2.93	1.69	0.35	0.03	9.24
500	0.8	5.81	2.82	0.89	0.11	8.02	5.58	2.08	0.52	18.84
600	0.8	7.94	4.13	1.45	0.23	13.02	10.19	5.21	2.01	20.75
700	0.8	8.08	4.72	1.71	0.29	12.58	9.34	4.10	1.31	23.57
800	0.8	6.43	2.69	0.89	0.08	8.32	3.69	0.84	0.11	28.03
900	0.8	2.38	0.68	0.0	0.0	9.62	6.56	2.19	0.541	28.88
1000	0.8	8.73	4.25	1.18	0.03	28.24	24.55	21.34	18.35	28.86
1100	0.8	22.22	17.48	12.34	5.15	28.73	29.04	28.02	25.54	30.65
1200	0.8	23.09	21.23	19.22	13.33	28.73	25.26	24.94	23.78	28.02
400	1.0	1.08	0.27							6.9
500	1.0	3.71	1.39							13.9
600	1.0	5.35	2.21							17.61
700	1.0	6.14	2.58							20.13
800	1.0	4.03	1.27							22.36
900	1.0	1.32	0.13							23.26
1000	1.0	6.06	2.34							25.18
1100	1.0	18.27	13.28							26.78
1200	1.0	19.00	16.6							21.44

*全透過率[%], PE5M900測定装置, 0° / 拡散, 基準空気T=100%, ある場合には減衰器(attenuator)を用いて測定

【0140】前記試験片の全ては非常に強かに散乱する(scattering)材料を含有することから、全透過率を直接透過率と拡散透過率の合計として評価した。

【0141】本発明に従って着色した実施例1-12の試験片が特に800-900nmおよび/または100 50

0-1100nm(通常のダイオードおよびNd:YAGレーザーの波長範囲)の所に示す透過率は非常に低く、その結果として、それらは0.8mmの厚み(PBT)または0.8から3.2mmの厚み(PA)から始まって吸光性(absorbing)溶接相手として用いるに適するが、それに比較して、比較実施例に相当す

る試験片が示した透過率は著しく高い。この測定では全透過率〔主に拡散放射分率 (diffuse radiation fractions) からなる〕を考慮に入れた。

【0142】レーザー溶接試験の実施および結果

成形用組成物がレーザー光溶接に適するか否かを検査する目的でNd:YAGレーザー（波長が1064nm）を用いて溶接試験を実施した。図1に示すように、レーザーを透過するASTMロッドを装置にクランプ止めして、それらが重なり合うように位置させて互いに接合し

た。
【0143】PAの場合には、レーザーの出力を約36ワットにして、厚みが0.8mmのレーザー透過性試験片をASTMロッドの幅全体に亘って10mm/秒の送り込み速度で1回送り込んで、溶接継目の幅が約1.5*

*mmになるように溶接した。厚みが3.2mmのPA試験片の場合には約45ワットのレーザー出力を用いた。

【0144】PBT実施例の場合には、レーザーの出力を約36から60ワットにして、厚みが0.8mmおよび1.0mmのレーザー透過性試験片をASTMロッドの幅全体に亘って4から6mm/秒の送り込み速度で1回送り込んで、溶接継目の幅が約1.5mmになるように溶接した。試験パラメーターの詳細を表6に示す。

【0145】重なり合う継目接合部として溶接した試験片に図2に示す如き引張りせん断試験でそれが破壊するまで負荷をかけた。

【0146】実施例全部が示した測定極限引張り応力値は非常に良好に受け入れられる値であった。

【0147】

【表5】

表5:レーザー光で溶接したPAのASTM試験片本体が示した引張り試験の結果:
極限引張り応力(N)

		材料2のASTM試験片本体の厚み*	
材料対		0.8 mm	3.2 mm
材料1* (厚み)	材料2		
比較2	実施例1	594	707
比較2	実施例2	777	196
比較2	比較1	溶接不能	溶接不能
比較2	実施例4	428	847

*この場合の材料1はレーザー光に最初に接触する成形部品/材料を表す、
即ちレーザーを透過する。

【0148】

※ ※【表6】

表6:レーザー光で溶接したPBTのASTM試験片本体が示した引張り試験の結果

		溶接パラメーター: レーザー出力(W)/ 送り込み速度(mm/秒)		極限引張り応力(N)	
材料対		材料1の厚み		材料1の厚み	
材料1*	材料2	0.8 mm	1.0 mm	0.8 mm	1.0 mm
比較 実施例4	実施例5 厚み1.0mm	-	60/5	-	265
比較 実施例4	実施例6 厚み1.0mm	-	60/5	-	299
比較 実施例4	実施例7 厚み1.0mm	-	60/5	-	212
比較 実施例4	実施例8 厚み1.0mm	-	-	-	301
比較 実施例4	実施例9 厚み1.6mm	51/4	80/8	141	142
比較 実施例4	実施例10 厚み1.8mm	51/4	60/4	164	182
比較 実施例4	実施例11 厚み1.8mm	51/4	60/4	165	189
比較 実施例4	実施例12 厚み1.6mm	51/4	60/4	227	204
比較 実施例4	比較実施例5 厚み1.0mm 厚み1.8mm	36/5 36/5	36/5 36/5	428 512	382 375

*この場合の材料1はレーザー光に最初に接触する成形部品/材料を表す、
即ちレーザーを透過する。

【0149】本発明を説明の目的でこの上に詳細に記述してきたが、そのような詳細は単にその目的であり、それに関して本分野の技術者が本発明の精神および範囲か

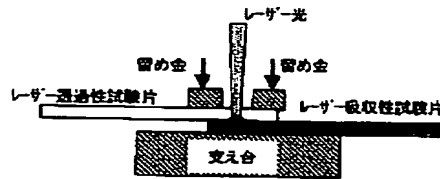
ら逸脱することなく変更を行うことができるのは、本請求の範囲で限定可能なことを除いた点に関してであると理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

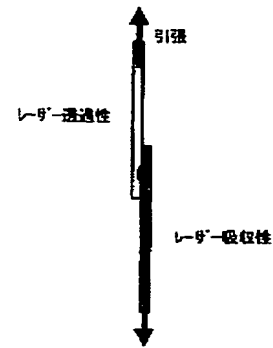
【図1】図1はレーザー溶接試験装置を示す。

* 【図2】図2は溶接した試験片の引張せん断試験を示す。
* す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L	67/00	C 0 8 L	67/00
	69/00		69/00
	77/00		77/00

(72)発明者 トマス・ブライク
ドイツ40476デュツセルドルフ・ゾマース
シストラーセ7
(72)発明者 マルティン・デブラー
ドイツ40593デュツセルドルフ・フロトウ
シストラーセ13
(72)発明者 フランク・クラウゼ
ドイツ51469ベルギツシュグラートバッツ
ハ・フランツ・ヒツエーシストラーセ11
(72)発明者 フレデリク・トマ
ドイツ47475カンブーリントフオルト・ミ
ツテルシストラーセ100

F ターム (参考) 4F071 AA12X AA15 AA20 AA22X
AA24 AA33 AA34X AA40
AA42 AA43 AA45 AA46 AA50
AA51 AA54 AA55 AA56 AA60
AA77 AB05 AB18 AB20 AB21
AB24 AB28 AB30 AC02 AC07
AC10 AC11 AC12 AC15 AC18
AD01 AE04 AE05 AE07 AE11
AE17 AE22 BA01 BB05 BC06
4F211 AA24 AA28 AA29 AB11 AB13
AB25 TA01 TN27
4J002 BB031 BB121 BC031 BC113
BD041 BG021 BG073 BM151
CB001 CD123 CF051 CG001
CG033 CH001 CH091 CL001
CL062 CM041 DA058 DE078
DE187 DE237 DG047 DJ007
DJ017 DJ037 DJ047 DJ057
DL007 EA066 EE030 EE056
EH140 EJ009 EJ020 EN069
EQ016 EU028 EU056 EU170
EW048 EW069 FA047 FA062
FA067 FD012 FD017 FD050
FD069 FD079 FD133 FD138
FD206